



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**CRITERIOS DE FORMULACIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO MDI
BASADOS EN LA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PROPIEDADES FINALES
REALIZADAS A NIVEL LABORATORIO**

**Ingeniero Químico
JHON OCAMPO GONZALEZ**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá D.C., 2012**

**CRITERIOS DE FORMULACIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO MDI
BASADOS EN LA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PROPIEDADES FINALES
REALIZADAS A NIVEL LABORATORIO**

**Ingeniero Químico
JHON OCAMPO GONZALEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial optar el título de
Magister en Ingeniería Química**

**Director
LUIS ALEJANDRO BOYACA MENDIVELSO
Ingeniero Químico M.Sc.**

**Línea de Investigación
Polímeros**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química
Bogotá D.C. 2012**

Nota de Aceptación

ING. ALEJANDRO BOYACA
Director

ING. JAIRO PERILLA
Jurado

ING. HUGO GALINDO
Jurado

Bogotá D.C. 2012

Porque en la vida no hay nada que sea fácil, porque todo lo que vale la pena requiere esfuerzo, por la esperanza y el porvenir.....

Dedico este proyecto:

A Dios Todo Poderoso y Eterno, porque sin Él no soy nada y con Él todo lo tengo.

A la Santísima Virgen, quien siempre me ha cubierto con su sagrado manto y me ha protegido, guiado e intercedido a través de los años.

A mi madre, porque es la luz de mi vida, por ella soy quien soy, por ella seré aún más y para ella todo lo que esté a mi alcance...

A mis amigos, Mauricio, Diego y Oscar, por todo su apoyo y porque como dicen, se cuentan con los dedos de la mano....

A vos hermosa...

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus sinceros agradecimientos a:

Ingeniero Alejandro Boyacá, un gran reconocimiento de aprecio cariño y amistad, quien con su acertada orientación, consejos, experiencia y sobre todo infinita paciencia con los “ires y venires” del proyecto, ya que con su dirección se pudo llevar a feliz término este proyecto.

Ingeniero Mauricio Cabarcas, por su gran ayuda en la realización de los ensayos en planta, por su motivación y amistad que fueron motor y empuje para poder alcanzar los objetivos.

Ingeniera Carolina Giraldo, por su desinteresada cooperación y apoyo en la consecución de muestras y su ayuda en todos los materiales tanto biográficos como productos, ya que sin los mismos no se hubiera podido realizar el proyecto.

Ingeniero Mario Velásquez, por todo el apoyo durante la maestría, por sus consejos y por las innumerables veces de firmas, autorizaciones y demás de la labor administrativa y consejera.

Ingeniero Oscar Peñaranda, Ingeniero Diego Hernández por su compañía, apoyo y amistad durante este periodo.

Ingeniero Francisco Boada, por su preocupación y solidaridad en todo el desarrollo de la maestría.

Todas las personas que fueron apoyo incondicional en toda esta etapa y a las demás personas que de una u otra forma ayudaron para que el presente proyecto sea una realidad.

RESUMEN

En este documento se presentan una serie de ensayos realizados con varios polioles, isocianatos, catalizadores, tensoactivos y agentes entrecruzantes, con el fin de evidenciar el cambio en las propiedades finales de una espuma flexible de poliuretano ante el cambio en la concentración de las materias primas. Se midieron propiedades tales como densidad, tiempo de crema, tiempo de secado y dureza entre otras y éstos resultados obtenidos de manera cualitativa fueron utilizados como base en el desarrollo de una formulación para una espuma flexible de poliuretano MDI en bloque con baja densidad y alta resiliencia, que pudiera ser utilizada en aplicaciones para colchonería de lujo. Se obtuvo una formulación a nivel laboratorio y que luego fue escalada a una prueba piloto obteniendo resultados satisfactorios.

Palabras Clave: Espuma Flexible, Poliuretano, Formulación, MDI, Alta Resiliencia, Espumas en Bloque.

ABSTRACT

In this document are presented several tests made with polyols, isocyanates, catalysts, surfactants and crosslinker agents, in order to determine changes in final properties into a flexible polyurethane foam due to changes in raw materials concentration. Density, blowing time, gel time and hardness among others were the properties measured in qualitative and quantitative scale. The obtained results were used to propose a new formulation for high resilience low density slabstock polyurethane flexible foam MDI based for luxury mattress use. Was obtained a laboratory level formulation and then it was tested in a preliminary industrial batch with successful results.

Key words: **Flexible Foam, Polyurethane, Formulation, MDI, High Resilience, Slabstock Foam.**

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. LOS POLIURETANOS	3
1.1 <u>TIPOS DE ESPUMAS</u>	4
1.2 <u>ESPUMAS FLEXIBLES</u>	5
1.2.1 <i>QUÍMICA DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES</i>	6
1.2.2 <i>ESPUMAS EN BLOQUE</i>	7
2. MATERIAS PRIMAS	11
2.1 <u>ISOCIANATOS</u>	11
2.1.1 <i>TIPOS DE ISOCIANATO</i>	12
2.1.2 <i>REACCIONES DE LOS ISOCIANATOS</i>	13
2.2 <u>POLIOLES</u>	15
2.2.1 <i>POLIOLES POLIÉTER</i>	16
2.2.2 <i>POLIOLES POLIÉSTER</i>	19
2.2.3 <i>POLIOLES DE ORIGEN VEGETAL</i>	20
2.3 <u>AGENTES SOPLANTES</u>	21
2.4 <u>CATALIZADORES</u>	24
2.4.1 <i>CATALIZADORES EN ESPUMAS FLEXIBLES</i>	26
2.4.2 <i>CATALIZADORES EN ESPUMAS RÍGIDAS</i>	28
2.5 <u>AGENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL (AAS)</u>	29
2.5.1 <i>APLICACIONES EN ESPUMAS FLEXIBLES</i>	31
2.5.2 <i>APLICACIONES EN ESPUMAS RÍGIDAS</i>	32
2.6 <u>RETARDANTES A LA LLAMA</u>	33
2.6.1 <i>RETARDANTES EN ESPUMAS FLEXIBLES</i>	34
2.6.2 <i>RETARDANTES EN ESPUMAS RÍGIDAS</i>	35
2.7 <u>AGENTES ENTRECRUZANTES Y EXTENSORES DE CADENA</u>	35

3. METODOLOGÍA	39
3.1 <u>MATERIALES</u>	39
3.2 <u>PROPIEDADES DE LA ESPUMA</u>	44
3.3 <u>PROCEDIMIENTOS DE LOS ENSAYOS</u>	46
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
4.1 <u>ENSAYOS CON ISOSCIANATOS</u>	51
4.1.1 <i>ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS CON ISOCIANATOS</i>	52
4.2 <u>ENSAYOS CON POLIOLES</u>	53
4.2.1 <i>ENSAYOS CON POLIOLES PRIMARIOS</i>	53
4.2.2 <i>ANÁLISIS DE ENSAYOS CON POLIOLES PRIMARIOS</i>	54
4.2.3 <i>ENSAYOS CON POLIOLES SECUNDARIOS</i>	54
4.3 <u>ENSAYOS CON CATALIZADORES</u>	57
4.3.1 <i>ENSAYOS CON CATALIZADORES PRIMARIOS</i>	57
4.3.2 <i>ENSAYOS CON CATALIZADORES SECUNDARIOS</i>	60
4.3.3 <i>ENSAYOS CON CATALIZADORES RETARDADOS</i>	62
4.4 <u>ENSAYOS CON AGENTES ENTRECRUZANTES</u>	64
4.5 <u>ENSAYOS CON AGENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL (AAS)</u>	69
4.6 <u>ENSAYOS CON AGENTES SOPLANTES</u>	71
4.7 <u>DESARROLLO DE LA NUEVA FORMULACIÓN</u>	74
4.8 <u>PRUEBA PILOTO DE LA FORMULACIÓN</u>	80
ANÁLISIS DE RESULTADOS	83
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	89
ANEXOS	93
<u>ANEXO 1:DIAGRAMAS DE SUPERFICIE DE LOS ENSAYOS</u>	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Celda Abierta en Espuma Flexible	4
Figura 2: Celda Cerrada en Espuma Rígida	4
Figura 3: Representación de una Molécula de Diisocianato	11
Figura 4: Ejemplo de Tipos de Isocianato	12
Figura 5: Isocianato TDI y MDI	12
Figura 6: Reacción Isocianato – Agua	23
Figura 7: Estructura de los AAS Basados en Silicona	30
Figura 8: Agentes Extensores de Cadena	36
Figura 9: Agentes Entrecruzantes	37
Figura 10: Agitador utilizado en los Ensayos	47
Figura 11: Equipo utilizado en los Ensayos	47
Figura 12: Molde utilizado en los Ensayos	48
Figura 13: Imagen Poliul Formulado	80
Figura 14: Equipo de Mezclado y Vaciado Batch	80
Figura 15: Ensayo Piloto Formulación 4	81
Figura 16: Corte Espuma Ensayo Piloto Formulación 4	81
Figura 17: Foto estructura de la celda Ensayo Piloto Formulación 4	82
Figura 18: Resultados Ensayo ASTM D3764 Test D para la Formulación 4.....	82

LISTA DE GRÁFICAS

Grafica No 1: Diagrama de Superficie de los ensayos con isocianatos.....	93
Grafica No 2: Diagrama de Superficie de los ensayos con polioles primarios.....	93
Grafica No 3: Diagrama de Superficie de los ensayos con poliol P3.....	94
Grafica No 4: Diagrama de Superficie de los ensayos con poliol P4.....	94
Grafica No 5: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Dabco B16.....	95
Grafica No 6: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Jeffcat DMEA...	95
Grafica No 7: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Dabco BL17....	96
Grafica No 8: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Dabco 8154....	96
Grafica No 9: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante DEOA.....	97
Grafica No 10: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante TEOA.....	97
Grafica No 11: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante Butanodiol.	98
Grafica No 12: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante Glicerina...	98
Grafica No 13: Diagrama de Superficie de los ensayos con tensoactivo NiauxL3002....	99
Grafica No 14: Diagrama de Superficie de los ensayos con tensoactivo B8715LF.....	99
Grafica No 15: Diagrama de Superficie de los ensayos con agente soplante agua....	100
Grafica No 16: Diagrama de Superficie de los ensayos con agente soplante 141B....	100
Grafica No 17: Diagrama de Superficie de los ensayos las formulaciones de prueba.	101

LISTA DE TABLAS

Tabla No 1: Agentes Soplantes Físicos	22
Tabla No 2: Catalizadores Usados en Espuma Flexible	27
Tabla No 3: Catalizadores Usados en Espuma Rígida	29
Tabla No:4: Retardantes a la Llama	33
Tabla No 5: Materias Primas Utilizadas	40
Tabla No 6: % de NCO y No de OH de las Materias Primas	43
Tabla No 7: Resultados de los ensayos con Isocianatos	52
Tabla No 8: Resultados de los ensayos con Polioles Primarios	54
Tabla No 9: Resultados de los ensayos con Polioli P3	55
Tabla No 10: Resultados de los ensayos con Polioli P4	57
Tabla No 11: Resultados de los ensayos con catalizador primario Jeffcat TD33A	58
Tabla No 12: Resultados de los ensayos con catalizador primario Jeffcat ZF22.....	59
Tabla No 13: Resultados de los ensayos con catalizador secundario Dabco B16	60
Tabla No 14: Resultados de los ensayos con catalizador secundario Jeffcat DMEA ...	61
Tabla No 15: Resultados de los ensayos con catalizador retardado Dabco BL17.....	63
Tabla No 16: Resultados de los ensayos con catalizador retardado Dabco 8154	64
Tabla No 17: Resultados de los ensayos con entrecruzante DEOA.....	65
Tabla No 18: Resultados de los ensayos con entrecruzante TEOA	66
Tabla No 19: Resultados de los ensayos con entrecruzante Butanodiol	67
Tabla No 20: Resultados de los ensayos con entrecruzante Glicerina	68
Tabla No 21: Resultados de los ensayos con tensoactivo Niox L3002	70
Tabla No 22: Resultados de los ensayos con tensoactivo Tegostab B8715LF	71
Tabla No 23: Resultados de los ensayos con agente soplante Agua	72
Tabla No 24: Resultados de los ensayos con agente soplante HCFC 141B	74
Tabla No 25: Resultados de los ensayos con la Formulación 1	76
Tabla No 26: Resultados de los ensayos con la Formulación 2	77
Tabla No 27: Resultados de los ensayos con la Formulación 3	78
Tabla No 28: Resultados de los ensayos con la Formulación 4.....	79

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los poliuretanos realizado por Otto Bayer en la década de los 30, estos plásticos “mutables” han hecho parte de la vida cotidiana estando presentes en muchos de los productos que hoy en día utilizamos, desde los colchones y sillas inyectadas, fabricadas en espuma flexible, hasta la espuma rígida utilizada en refrigeradores y paneles, debido a su aislamiento térmico superior; pasando por adhesivos capaces de unir una amplia variedad de sustratos y elastómeros utilizados para suelas de zapatos o timones de autos.

Los poliuretanos son polímeros que se obtienen a través de la reacción exotérmica de un polioliol con un isocianato usualmente difuncional para producir materiales de muchas gamas. El polioliol contiene dentro de su formulación polioliol primarios de diversos pesos moleculares y funcionalidades así como otros agentes; mientras la variedad de isocianatos es relativamente pequeña, realizándose modificaciones de los mismos a través de pre-polimerizaciones.

Dentro de los agentes que se adicionan al polioliol se destacan entre otros catalizadores, tensoactivos, agentes soplantes y entrecruzantes los cuales permiten controlar la velocidad de la reacción, el tamaño de la celda, la densidad del material y modificar la dureza del producto final respectivamente. Los poliuretanos tienen un espectro muy amplio: llegando a obtener espumas de densidades tan bajas como 6 Kg/m^3 hasta plásticos de alta dureza con densidades de 1220 Kg/m^3 .

Existen varios tipos de Isocianatos, los cuales tienen un nicho de mercado específico según las propiedades que aportan a la espuma: el TDI o Toluen Di-isocianato es principalmente utilizado en el área de colchones y espumas flexibles de densidades inferiores a 30 Kg/m^3 , el HMDI o Hexametilén Diisocianato y sus similares alifáticos se utilizan principalmente en recubrimientos; mientras el MDI o Metilén Difenil Isocianato se utiliza para la gran mayoría de espumas rígidas y elastómeros, así como para la

fabricación de espumas flexibles usualmente moldeadas con densidades superiores a 40 Kg/m³.

En la literatura es usualmente difícil encontrar artículos o referencias que permitan indagar acerca de cómo formular un poliuretano, ya que si bien la química de reacción del material es bien conocida, existen muchas variaciones de materias primas, y estas variaciones permiten realizar cambios sutiles al producto final y es aquí donde radica el “know how” de cómo producir una espuma que pueda ser vendida en un nicho de mercado.

Los estudios que se han realizado se centran principalmente en la evaluación de propiedades mecánicas, tales como el flujo de aire, la resistencia a la compresión o resistencia al desgarrar, pero existen otras propiedades tales como la suavidad de la piel y la suavidad o dureza de la espuma en si, así como su reactividad (o perfil de reacción), que son igualmente determinantes en el momento en el cual se va a lanzar un producto a un mercado determinado.

El presente trabajo pretende presentar información de cómo varían algunas de las propiedades de la espuma flexible de poliuretano al realizar variaciones sobre una formulación base, en este caso dureza, resiliencia, celda cerrada y friabilidad entre otras; y con base en el análisis de los fenómenos observados, poder utilizar la información obtenida para el desarrollo de una formulación real que pueda ser producida a nivel industrial.

En algunos apartes la información será presentada con la reserva de los nombres de las materias primas y se nombraran dichos materiales a través de las familias químicas generales a los cuales pertenecen. Sin embargo dicha información así presentada es una recopilación muy importante desde la industria a la academia, con el fin de proveer información adicional acerca de las formulaciones de poliuretano y poder contribuir en posibles desarrollos en el campo.

1. LOS POLIURETANOS

Los poliuretanos son polímeros formados a través de una reacción exotérmica entre una molécula de isocianato con dos o más grupos funcionales y un poliol. Generalmente se utiliza un número reducido de isocianatos, pero en contraparte la gran versatilidad de los poliuretanos está determinada por la amplia variedad de polioles y mezclas de estos que se utilizan, así como por los aditivos que puedan incorporarse en el proceso.

El poliol es un polímero de bajo peso molecular con grupos terminales hidroxilo; el diisocianato en buena parte de las formulaciones es un isómero de Toluen diisocianato (TDI) o Metilen-difenil diisocianato (MDI).

El poliuretano es un material sólido que puede ser poroso dependiendo de la densidad del mismo. La porosidad se genera por la presencia de gas debido a la reacción de agentes soplantes químicos como el agua, que reacciona con los grupos isocianato generando ácido carbámico, que de forma espontánea libera CO_2 o cuando se adiciona un agente físico que se evapora⁽⁵⁾.

El gas se incorpora dentro de la matriz del polímero reaccionante, formando una espuma gracias a la acción del tensoactivo presente en la formulación. Dicho gas puede o no permanecer dentro de la estructura del PU (poliuretano), dependiendo del uso final del mismo, por ejemplo, en espumas rígidas el gas permanece, mientras en espumas flexibles no.

Las reacciones son usualmente catalizadas, con el fin de obtener tiempos cortos en su procesamiento industrial, ya que la velocidad de reacción es usualmente lenta en ausencia de catalizadores. Los poliuretanos pueden fabricarse con intervalos amplios de densidades desde 6 a 1220 Kg/m^3 , variando a su vez la rigidez desde elastómeros flexibles hasta plásticos muy rígidos.

1.1 TIPOS DE ESPUMAS

Existen tres tipos principales de espumas definidos por su densidad: espumas flexibles, espumas rígidas y elastómeros.

Las espumas flexibles son utilizadas principalmente en la fabricación de sillas, muebles y colchones entre otros. Este tipo de espumas se caracterizan por tener una celda abierta (Figura 1), en la cual el agente sopla no reside dentro de la estructura, ya que se pierde durante el proceso.

Por otro lado, cuando la celda es cerrada (Figura 2), el gas permanece en la celda, produciendo espumas rígidas con una baja conductividad debido principalmente al gas atrapado en la estructura. Gracias a esta propiedad este tipo de espuma es utilizada generalmente como aislante térmico⁽²²⁾.

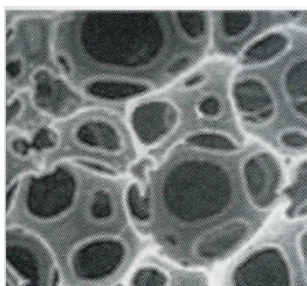


Figura 1: Celda abierta de una espuma flexible

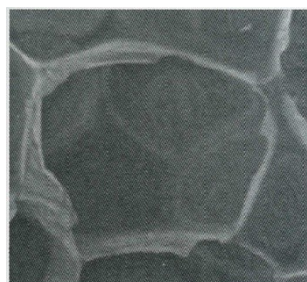


Figura 2: Celda cerrada de una espuma rígida

Las densidades de las espumas flexibles tradicionales varían en un intervalo de 10 a 80 Kg/m^3 , son fabricadas con un nivel entrecruzamiento bajo en el polímero para generar materiales flexibles. Dentro de este tipo de espumas no existen barreras entre las celdas adyacentes, lo que permite que el aire fluya a través de la espuma. Las espumas flexibles se pueden producir en bloques que luego pueden ser cortados o a través de moldeo por inyección.

Las espumas rígidas presentan densidades entre 30 y 50 Kg/m^3 estas difieren de las flexibles en que el grado de entrecruzamiento del poliuretano es mucho mayor, lo que

genera un red estructural, así como la producción de celdas cerradas que alojan el agente soplante en su interior. Éstos materiales ofrecen una alta resistencia a la compresión, combinado con su efectividad como aislantes térmicos.

Por último, los elastómeros pueden considerarse como espumas flexibles pero con valores altos de densidad, usualmente superiores a 100 Kg/m^3 ; se destacan principalmente los materiales microcelulares con densidades entre 400 y 800 Kg/m^3 . Estos elastómeros normalmente contienen celdas cerradas y se utilizan principalmente en partes de vehículos como los timones o para la fabricación de suelas de zapatos.

1.2 ESPUMAS FLEXIBLES

Las espumas flexibles son materiales celulares de baja densidad con un buen soporte de carga. Las espumas flexibles más comunes, son aquellas cuyo agente soplante es el agua, tanto para espumas en bloque, como para espumas moldeadas; éstas espumas se dirigen principalmente al mercado de colchonería o muebles y al mercado automotriz respectivamente.

La historia de las espumas flexibles data de los años 50 cuando se produjeron las primeras espumas en bloque utilizando TDI y polioles poliéster; éstos polioles fueron pronto reemplazados por los polioles poliéter basados en óxidos de polipropileno y óxido de etileno, los cuales combinados con aminas terciarias y agentes de actividad superficial a base de silicona permitieron crear espumas de baja densidad con una la suficiente estabilidad en su estructura para resistir esfuerzos mecánicos continuos como el sentarse sobre una espuma.

Luego del desarrollo de las espumas en bloque, se utilizaron polioles con mayor contenido de hidroxilos primarios, junto con mezclas de TDI y MDI con el fin de aumentar la reactividad de las espumas y poder producir espumas moldeadas en tiempos cortos. Adicionalmente se introdujeron otros tipos de polioles como los PHD

(Dispersión de PoliHarnstoff) y PIPA (Poliadición de Polisocianato) con el fin de aumentar la resiliencia de las espumas y mejorar el soporte de carga⁽²²⁾.

En los años 80 se introdujo el isocianato MDI de baja funcionalidad para aplicaciones en espuma flexible moldeada y en los años 90, se utilizaron prepolímeros de MDI con el fin de realizar las primeras espumas en bloque 100% basadas en MDI; estas tecnologías todavía prevalecen, pero a partir del año 2000 se ha incursionado fuertemente en la adición CO₂ mezclado con el poliol en el momento de la reacción, con el fin de obtener densidades más bajas en la elaboración de las espumas flexibles.

1.2.1 QUÍMICA DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES

Las espumas flexibles son principalmente una red entrecruzada que contiene dos tipos de polímeros: un polímero de uretano formado por la reacción de un poliol de alto peso molecular con un isocianato proporcionando segmentos suaves (enlaces de uretano con macromoléculas en los lados), el cual genera una red elastomérica estable, elástica y con buenas propiedades mecánicas.

Y el otro polímero que forma la red tridimensional, que es un polímero de urea formado por la reacción entre el isocianato y el agua, donde el dióxido de carbono generado por la reacción actúa como agente soplante, formando la red celular; los grupos urea forman segmentos duros (enlaces de urea con moléculas de bajo peso molecular), que contribuyen al soporte de la espuma. Usualmente los niveles bajos de densidad se obtienen a través de un mayor contenido de agua, pero conforme la cantidad de grupos urea aumenta, se puede generar una separación de fase sólidas en el material.

El MDI tiene un peso molecular y un equivalente de isocianato mayor que el TDI, lo que usualmente resulta en espumas con alta dureza (representadas por una mayor resistencia a la compresión) y mayor densidad final. Estas propiedades, unidas a las

proporcionadas por los polioles, han logrado que las espumas basadas en MDI alcancen niveles altos de resiliencia.

El balance entre el soplado generado por la reacción de formación de urea y el gelado proporcionado por la formación de la matriz de uretano controla la estabilidad de la espuma. La velocidad de gelación depende principalmente de la cantidad y tipo de catalizador, mientras el soplado está determinado por la cantidad de agua y la generación de CO₂.

Una de las etapas más críticas en la formación de las espumas flexibles es la apertura de celda, fenómeno que depende de muchos parámetros relacionados con la formulación, tales como los agentes de actividad superficial, las materias primas y los aditivos. Otra etapa fundamental es el desarrollo de la morfología de la espuma, la cual se caracteriza por una fase amorfa de segmentos blandos (uretanos) con segmentos duros (ureas) en forma de dominios pequeños (usualmente menores a 100Å)⁽²²⁾.

Con el fin de producir espumas estables, debe tenerse en cuenta la apertura de la celda, que es generado cuando el gas que ha permitido el soplado rompe las paredes celulares y sale de la matriz, ya que si la apertura se realiza muy pronto, se puede producir una recesión o disminución importante del volumen de la espuma o incluso llegar a un colapso de la misma; por el contrario, si la apertura se realiza sólo hasta el final de la expansión, puede ocurrir que las celdas no liberen completamente el gas, generando un encogimiento posterior de la espuma debido a la disminución del volumen del gas atrapado, producto del enfriamiento de la espuma. Ambos fenómenos son obviamente defectos inaceptables en una espuma.

1.2.2 ESPUMAS EN BLOQUE

Las espumas en bloque representan aproximadamente 2/3 del mercado de espumas flexibles; si bien es una tecnología bien conocida, este tipo de industria apunta a

nuevos desafíos, principalmente relacionados con mejores propiedades del producto, eficiencia de producción y reducción del impacto ambiental.

Las espumas en bloque pueden producirse en procesos continuos o en procesos en batch. Usualmente, luego de su curado, las espumas son cortadas en láminas para producir colchones o base de almohadas, o a través de equipos especiales de corte pueden obtenerse diversas formas tridimensionales.

La familia de las espumas en bloque tiene una amplia variedad de densidades pero la gran mayoría de aplicaciones se concentra en un intervalo de densidad entre 18 y 30 Kg/m³. Existen diversos tipos de espuma desde materiales muy blandos, hasta espumas semirrígidas, con aplicaciones especiales como las de alta resiliencia o espumas viscoelásticas. El 90% de estas espumas se realizan con TDI, sin embargo la industria ha querido migrar a espumas base MDI debido a sus propiedades mecánicas superiores.

Las espumas convencionales pueden fabricarse a través de una amplia variedad de materias primas, pero las espumas de alta resiliencia usualmente presentan intervalos estrechos de densidad; estas espumas son utilizadas para aplicaciones en muebles y colchonería de alta calidad, permitiendo una mayor durabilidad y confort.

La mayoría de espumas en bloque se soplan a través de la reacción química entre el agua y el isocianato que genera CO₂, sin embargo pueden utilizarse agentes soplantes físicos para producir espumas de menor densidad, aunque con disminución en sus propiedades mecánicas. Una alternativa, es la adición de CO₂ a la formulación, lo cual permite alcanzar bajas densidades, pero requiere la utilización de equipos especiales debido a que el mezclado se realiza durante la fase inicial de la reacción.

Las propiedades generales de las espumas dependen principalmente del poliol y del isocianato que se utiliza. El uso de polioles de alto peso molecular y alta funcionalidad genera una mayor estabilidad de la espuma y una mejora en la resistencia a la ruptura.

La dureza de la espuma depende principalmente de la cantidad de isocianato que tiene relación con la cantidad de agua en la formulación y también con la adición de polioles poliméricos que contienen sólidos que aportan dureza a la estructura.

Las condiciones atmosféricas afectan la densidad, ya que el polirol es usualmente hidrofílico y al tomar agua del ambiente hay mayor generación de CO_2 , así mismo se aumenta la cantidad de isocianato utilizado debido a que es necesario aumentar la cantidad de NCO para mantener el índice de la formulación; adicionalmente la altitud sobre el nivel del mar interviene en la densidad, ya que conforme disminuye la presión atmosférica, el soplado se hace más eficiente alcanzando densidades menores en el material luego de la reacción con un nivel constante de agente soplante en la formulación.

El tamaño de las celdas en las espumas es un factor determinante en las propiedades como la resiliencia, ya que cuando se favorece una distribución del tamaño de celda en un rango amplio, esta propiedad se ve favorecida, gracias a que los diversos tamaños de celda generan distintos niveles de estrés en la matriz, lo cual desarrolla una mejor resistencia mecánica y mejor comportamiento a la deformación en la estructura.

Los agentes de actividad superficial se utilizan para estabilizar la matriz en crecimiento y para evitar la separación de fases entre el polirol y el isocianato cuando están reaccionando en fase líquida, estos materiales son basados en polimetilsiloxanos en el caso de espumas de alta resiliencia.

Las espumas de alta resiliencia tienen polioles más reactivos, y contenidos de óxido de etileno e hidroxilos primarios mayores; la adición de entrecruzantes de bajo peso molecular se utiliza para mejorar la dureza y la compresión. El aumento del contenido de óxido de etileno en el polirol mejora la miscibilidad de la urea y limita la formación de agregados dentro de la espuma⁽¹³⁾.

2. MATERIAS PRIMAS

2.1 ISOCIANATOS

Debido a que reaccionan tanto con el polioliol como con el agua para permitir la formación de la matriz y el soplado de la espuma, los isocianatos cumplen un papel fundamental en la reacción del poliuretano. Este compuesto se caracteriza por la presencia del grupo químico $-NCO$ en su estructura (Figura 3).

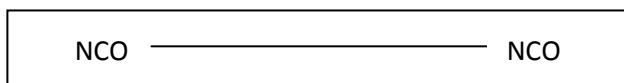


Figura 3: Representación de una molécula de diisocianato

Existen muchas formas de caracterizar un isocianato, siendo la determinación del Número de Isocianato el más importante, ya que es un parámetro utilizado para determinar la relación de polioliol/isocianato en la formulación.

El método estándar, se basa en la reacción entre una muestra del isocianato con un exceso de una amina alifática secundaria para convertir los grupos NCO en urea. El exceso de amina es titulado con ácido nítrico con el fin de determinar la cantidad de amina que ha reaccionado y calcular el contenido de isocianato.

Los isocianatos son compuestos altamente reactivos, por tal razón deben ser almacenados en contenedores sellados. Se debe evitar el contacto con el agua, ya que esta reacción produce urea y altos niveles de dióxido de carbono. Estos compuestos no deben ser almacenados a altas temperaturas, puesto que puede ocurrir la dimerización del material, generando sólidos insolubles que no permiten la correcta procesabilidad del mismo, además disminuir el contenido de NCO , ya que la misma masa tiene menor número de grupos NCO disponibles para la reacción.

2.1.1 TIPOS DE ISOCIANOTOS

Los isocianatos alifáticos y aromáticos son los de mayor empleo en la industria del poliuretano. Los alifáticos son utilizados principalmente para recubrimientos y elastómeros especiales y los aromáticos son utilizados para la producción de espumas y la mayoría de elastómeros, en la figura 4 se muestran algunos ejemplos de isocianatos.

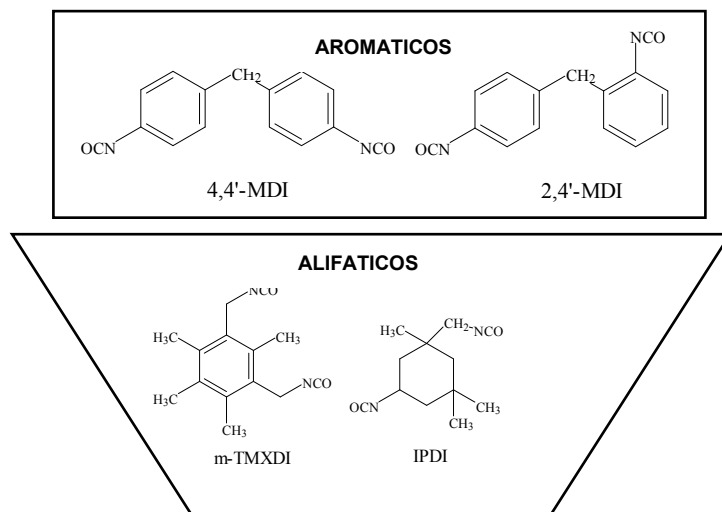


Figura 4: Ejemplos de tipos de isocianatos (Ref 22)

El Metilen difenil diisocianato (MDI) y el Toluen diisocianato (TDI), que se muestran en la figura 5, ambos isocianatos aromáticos, son los productos que dominan el mercado para la producción de espumas de poliuretano.

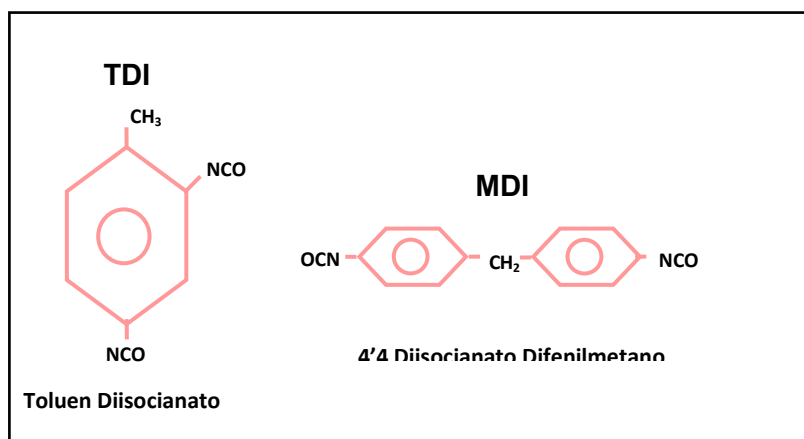


Figura 5: Isocianatos TDI y MDI

- MDI

Dentro de este tipo de isocianato se encuentra el 4,4'-MDI (4,4'' por la posición de los grupos NCO en los anillos en la estructura), el cual es una molécula simétrica con dos grupos isocianato de igual reactividad. Comercialmente, este isocianato contiene aproximadamente un 2% de 2,4'-MDI la cual es una molécula asimétrica en la cual los grupos isocianato presentan distinta reactividad.

- MDI Polimérico

Este tipo de isocianato es una mezcla de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI en distintas proporciones, además de contener oligómeros de varias funcionalidades producto de la dimetrización, trimerización etc., de las moléculas de MDI. Esta compleja mezcla es difícil de caracterizar debido a la cantidad de compuestos presentes que no pueden ser separados fácilmente y usualmente sólo se reporta su porcentaje de NCO.

- TDI

Este isocianato conocido como 2,4'-TDI, tiene dos grupos NCO con reactividades diferentes; la posición 4 es aproximadamente cuatro veces más reactiva que la posición 2. El TDI generalmente se encuentra disponible como 2,4 puro, en una mezcla 80/20 (2,4/2,6) o en una mezcla con relación 65/35 (2,4/2,6).

2.1.2 REACCIONES DE LOS ISOCIANATOS

La química de los poliuretanos se centra principalmente en las reacciones de los isocianatos con compuestos que contienen grupos hidrógeno activos tales como el agua, aminas, urea, uretano y principalmente con grupos hidroxilo. Sin embargo, también es necesario tomar en consideración las reacciones de los isocianatos con otros isocianatos. A continuación se presentan algunas descripciones de cada reacción química⁽²²⁾:

- Reacción isocianato-poliol

La reacción más importante en la manufactura de poliuretanos es la reacción entre grupos hidroxilo e isocianatos. El producto de la reacción es un carbamato, el cual es denominado uretano en el caso de polímeros de alto peso molecular. Esta reacción es exotérmica y reversible.

Los alcoholes alifáticos primarios son los compuestos mas reactivos, estos reaccionan con mayor velocidad que los secundarios y terciarios debido a impedimentos estéricos.

Las reacciones entre isocianatos y alcoholes, son aceleradas por la adición de catalizadores básicos (usualmente aminas alifáticas terciarias) y complejos metálicos (catalizadores organometálicos a base de estaño).

- Reacción isocianato-agua.

La reacción de isocianatos con agua para producir una amina y dióxido de carbono se caracteriza por ser altamente exotérmica. El producto inicial de la reacción es un ácido carbámico el cual se descompone en dióxido de carbono y una amina primaria. Esta amina reacciona de inmediato con otro grupo isocianato para formar una urea simétrica. Debido a la formación de dióxido de carbono, el agua es generalmente utilizada como un agente soplante.

A pesar de la alta exotermia de la reacción agua-isocianato, ésta es generalmente lenta en la ausencia de un catalizador, debido principalmente, a la baja solubilidad del agua en los isocianatos tales como el MDI y el TDI.

- Reacción isocianato-aminas

Los isocianatos reaccionan con aminas primarias y secundarias en reacciones exotérmicas para producir ureas di- y tri- sustituidas respectivamente. Las aminas son utilizadas como extensores de cadena y agentes de curado en el proceso de manufactura de los poliuretanos. Los segmentos de poliurea resultantes incrementan el

potencial de entrecruzamiento. La reactividad de una amina aumenta con su basicidad, por tal razón las aminas alifáticas son mas reactivas que las aromáticas.

- Reacción isocianato-urea

La reacción de isocianato-urea se caracteriza por ser exotérmica y da como resultado la formación de biurets. En el sistema de poliuretanos, este sistema es con frecuencia una fuente adicional de entrecruzamiento.

- Reacción isocianato-uretanos

Un grupo alofonato es el resultado de la reacción exotérmica de un isocianato con un hidrogeno activo del grupo uretano y al igual que la reacción de biuret, esta incrementa el entrecruzamiento en los sistemas de poliuretanos.

- Reacciones isocianato-isocianato (Dimerización)

Los isocianatos entre si llevan a cabo una reacción exotérmica de ciclo-adición a través de los dos enlaces C=N dando como resultado la formación de un anillo de cuatro miembros denominados dímeros los cuales se sedimentan formando cristales insolubles.

La formación de dímeros aumenta con isocianatos aromáticos. Consecuentemente, el MDI tiende a formar más dímeros que el TDI a temperaturas normales. La dimerización también puede ocurrir en prepolímeros. Así mismo, la velocidad de formación de dímeros disminuye sustancialmente a temperaturas bajas.

2.2 POLIOLES

Los polioles son los compuestos a los cuales se les adicionan los demás aditivos para formar el polirol mezclado. La palabra polirol significa “muchos grupos OH”, tal que un polirol es aquella molécula que tiene en su estructura dos o más grupos hidroxilos, con pesos moleculares incluso mayores a 10000. Se dividen en dos clases principales: los

polioles poliéter y los polioles poliéster. Un 90% de los polioles utilizados en la actualidad son base poliéter.

Los polioles se caracterizan por su funcionalidad, el índice de hidroxilo (número de OH en mg de KOH/ g), su peso molecular y su contenido de óxido de etileno⁽⁷⁾. El peso equivalente de un poliol se calcula al dividir el valor de 56100 sobre el número de hidroxilo, mientras la funcionalidad promedio se calcula con la distribución de pesos moleculares multiplicada por la funcionalidad de cada especie.

Las propiedades físicas finales de las espumas dependen del contenido y del tipo de polioles utilizados, por ejemplo, las espumas convencionales se producen usando polioles poliéter estándar, mientras las espumas de alta resiliencia (HR) utilizan polioles poliméricos (polioles con partículas sólidas) desde de un 10 hasta 40% en peso ⁽⁷⁾.

Los polioles poliéter usualmente son utilizados en la gran mayoría de espumas flexibles, mientras los polioles poliéster se utilizan principalmente en la manufactura de elastómeros para calzado y algunos tipos de espumas rígidas con propiedades resistentes a la llama.

2.2.1 POLIOLES POLIÉTER

Estos polioles son producidos a través de una reacción de poliadición entre el óxido de propileno y/o óxido de etileno con un iniciador; en este caso el iniciador no se trata de un compuesto que activa la reacción o un catalizador, sino de una materia prima, que puede ser cualquier molécula con dos o más grupos OH en su estructura tal como la sacarosa, el sorbitol o el glicerol entre otros.

El proceso de propoxilación tiene varias etapas; primero se realiza una mezcla del iniciador y un catalizador alcalino y posteriormente se lleva a cabo la adición del óxido de propileno. En el proceso es posible controlar la funcionalidad, el grado de

polimerización y por ende el peso molecular, así como determinar la producción de hidroxilos primarios o secundarios en la molécula del poliol⁽²²⁾.

El óxido de etileno se utiliza junto con el de propileno para producir una amplia variedad de copolímeros, tales como copolímeros en bloque o copolímeros aleatorios. La incorporación del óxido de etileno tiene como ventajas la disminución de la viscosidad de los polioles, incrementa la reactividad al generar grupos hidroxilos primarios, y favorece la miscibilidad con los isocianatos en la reacción de formación del poliuretano.

- Aplicaciones en Espumas Rígidas

Las espumas rígidas se caracterizan por una red tridimensional altamente entrecruzada; normalmente se utilizan en su fabricación polioles poliéter, que son oligómeros con funcionalidades entre 3 a 8 y con iniciadores principalmente de sacarosa. Aunque también se utilizan iniciadores como el sorbitol o el manitol, cuando se requieren aplicaciones que requieran propiedades térmicas superiores.

Los polioles basados en aminas aromáticas se utilizan en conjunto con polioles de sacarosa para mejorar tanto la solubilidad en la reacción con el isocianato como la procesabilidad de las espumas. Los polioles de Mannich son un ejemplo y son producidos a través de la condensación del fenol con formaldehído y dietanolamina y la posterior alcoxilación para producir el poliol. Estos polioles tienen una alta reactividad y son especiales para el trabajo en climas fríos⁽²²⁾.

- Aplicaciones en Espumas Flexibles

Las espumas flexibles se dividen principalmente en espumas en bloque y espumas moldeadas. En la producción de espumas convencionales en bloque se utilizan trioles basados en glicerol de pesos moleculares entre 3000 y 4000 los cuales tienen un contenido de óxido de etileno entre un 8 y un 15% en la estructura y alrededor de un 95% de hidroxilos secundarios.

En la fabricación de espumas moldeadas generalmente se emplean polioles con iniciador de glicerol con un peso molecular alrededor de 3000, y un mayor contenido con óxido de etileno respecto a los polioles utilizados en las espumas en bloque, adicionalmente la cantidad de hidroxilos primarios presente es alrededor de un 40 a 50% con el fin de aumentar la reactividad.

Las espumas de alta resiliencia para bloques normalmente utilizan trioles con pesos moleculares entre 4500 y 6000 con un contenido de óxido de etileno entre un 13 a 20% y una participación de hidroxilos primarios entre un 80 y 90% del total. Ciertas espumas muy suaves y mucho más flexibles presentan contenidos de óxido de etileno alrededor del 75% el cual también actúa como un agente para la apertura de la celda en el proceso de expansión.

- *Polioles poliéter modificados*

Existen tres clases principales de polioles modificados: los polioles poliméricos, los polioles PHD y los polioles PIPA.

Polioles poliméricos: Estos contienen una dispersión de poliacrilonitrilo y poliestireno que son sólidos, los cuales se mezclan con el polioli poliéter para generar un polioli con un 5 a 15% de sólidos dispersos. La adición del polímero de estireno disminuye la decoloración del polioli.

Polioles PHD (Dispersión de PoliHarnstoff): Se fabrican haciendo reaccionar un diisocianato con una diamina y el polioli, con el fin de producir partículas de poliurea dispersas. El uso de estos polioles es limitado debido a su alta viscosidad.

Polioles PIPA (PoliAdición de Polilsocianato): Son muy similares a los PHD, solamente que en la reacción se utiliza una alcanolamina junto al diisocianato que puede ser o TDI o MDI, con el fin de generar una dispersión poliuretánica en el polioli⁽²²⁾.

2.2.2 POLIOLES POLIÉSTER

Los polioles poliéster tienen grupos éster en su estructura y son fabricados a través de reacciones de esterificación, usualmente entre un ácido carboxílico y un glicol. Existen 2 clases principales de polioles poliésteres utilizados en espumas de poliuretano: polioles lineales o levemente ramificados de carácter alifático (normalmente adipatos) con grupos OH terminales y los poliésteres aromáticos de bajo peso molecular para espumas rígidas.

Las aplicaciones de estos polioles incluyen la manufactura de espumas flexibles para textiles donde la alta resistencia a solventes y a la llama es muy importante, así como su resistencia a la elongación y tensión. Sin embargo, el mercado se centra principalmente en la aplicación como piel integral y suelas de zapatos, donde la resistencia y estabilidad del poliuretano son de gran importancia.

- *Polioles Poliéster Lineales*

Las materias primas para este tipo de polioles normalmente se producen para otras aplicaciones y una cantidad muy pequeña se usa en la manufactura de los poliuretanos. Los polioles para aplicaciones elastoméricas como las suelas de los zapatos son usualmente lineales o levemente entrecruzados.

La gran mayoría de polioles poliéster lineales tienen pesos moleculares entre 2000 y 3000 y son fabricados con base en adipatos de dietilenglicol, éstos productos son líquidos y presentan viscosidades entre 15000 y 25000 cP.

- *Polioles Poliéster Aromáticos*

Los polioles poliésteres aromáticos usualmente presentan tienen funcionalidades entre 2 y 3 con números de hidroxilo entre 200 y 330 mg KOH/g. Este tipo de materiales se utilizan en algunas formulaciones para espumas rígidas.

2.2.3 POLIOLES DE ORIGEN VEGETAL

El desarrollo de materias primas bio-renovables para la fabricación de poliuretano y para la industria de los polímeros en su conjunto, se ha convertido en una tendencia actual por razones económicas y ambientales.

En la fabricación del poliuretano, los aceites vegetales pueden ser posibles sustitutos a los compuestos de origen petroquímico en la fabricación los polioles, sin embargo, con la excepción del aceite ricino, los aceites vegetales no tienen hidroxilos naturales.

Se han utilizado varios métodos para introducir hidroxilos en las insaturaciones reactivas de estos aceites, entre ellos, la hidroformilación seguida por una hidrogenación, para luego generar una epoxidación con apertura oxirano ó la ozonólisis seguida por hidrogenación y conversión microbiana. Todos los métodos anteriormente nombrados producen polioles, pero cada uno con diferencias estructurales respecto al otro, aun partiendo de un mismo aceite⁽¹¹⁾.

Los investigadores han sintetizado con éxito elastómeros de poliuretano utilizando polioles derivados de aceites vegetales, mostrando mejoras tanto en la estabilidad térmica como en la resistencia a la oxidación. Debido al éxito en incorporación de los polioles “vegetales” en la síntesis de elastómeros, se ha generado un gran interés en el uso éstos polioles espumas de poliuretano.

Las espumas constituyen más del 60% de todos los productos de poliuretano, mientras que los elastómeros constituyen solo el 16%. El uso de polioles vegetales no es sólo deseable sino necesario pensando en la reducción de componentes derivados del petróleo en las espumas de poliuretano.

Hasta el momento, aceites vegetales procesados, tales como el de palma y el de soya entre otros, se han utilizado para sintetizar las espumas rígidas. Los productos resultantes no sólo presentan una estabilidad térmica mejorada, sino que también

comparten propiedades mecánicas comparables con sus análogos derivados del petróleo.

No obstante, algunos estudios han expresado su preocupación por la baja reactividad de los polioles “vegetales”. Además también se han mostrado algunos resultados en los cuales las espumas fabricadas han presentado una baja resiliencia y su resistencia mecánica se ha observado muy dependiente de la temperatura. La incorporación parcial de polioles fabricados a través de aceites vegetales mezclados con polioles de origen petroquímico ha sido mucho más exitosa y dichas espumas han presentado una mejor resiliencia y una mayor dureza⁽¹¹⁾.

2.3 AGENTES SOPLANTES

Hasta 1950 el agente soplante utilizado en la producción de espumas de poliuretano era el dióxido de carbono liberado de la reacción del isocianato con el agua. Posteriormente fueron descubiertos los compuestos clorofluorcarbonados (CFC) específicamente el Triclorofluorometano, CFC-11 utilizado como un agente soplante físico de gran eficiencia para la producción de espuma de poliuretano rígido.

Los CFC son una de las causas principales de la destrucción de la capa de ozono debido a su alto potencial de agotamiento, y por lo tanto, se han eliminado como agentes espumantes en la industria. La tendencia actual de la industria está orientada a utilizar otros agentes soplantes que posean un potencial de agotamiento (ODP por sus siglas en inglés) bajo o con valores de cero.

Actualmente los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) como el HCFC-141b (1,1-dicloro-1-fluoroetano) o hidrocarburos como pentano e hidrofluorocarbonos (HFC), tales como el HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) y HFC-356mfm (1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano) se utilizan como agentes soplantes en las espumas rígidas⁽⁸⁾.

Si bien las espumas rígidas de poliuretano sopladas con HCFC han mostrado buenas características térmicas y significativamente menor agotamiento del ozono en comparación con los CFC, los HCFC también se eliminarán gradualmente en todo el mundo debido al Protocolo de Montreal, ya que así posean un bajo ODP, estos compuestos aún tienen un efecto negativo sobre la capa de ozono.

Los compuestos como el pentano y los HFC no presentan ningún problema con la capa de ozono (ODP=0) y son candidatos fuertes para la utilización como agentes soplantes. Sin embargo, la incertidumbre sobre el costo y disponibilidad de los HFC ha llevado a la industria del poliuretano a centrarse en pentano como el principal agente de soplado.

Desafortunadamente, la alta inflamabilidad inherente del pentano se ha traducido en espumas de poliuretano que no cumplen con la reglamentación requerida en pruebas de flamabilidad. Por lo tanto, la industria del poliuretano tiene que responder a estos desafíos mediante el diseño de paquetes de aditivos (catalizadores, tensoactivos y retardantes a la llama), que pueden superar estas deficiencias de inflamabilidad ⁽⁸⁾. A continuación se presenta la tabla No1 donde se muestran algunos agentes soplantes físicos:

Agente Soplante	Características
CFC	Bajo punto de ebullición (Temperatura ambiente) No inflamable. Baja conductividad térmica Valor de ODP (Ozone Depletion Potencial) alto. Bajo costo.
HCFC	Debido a la presencia del átomo de hidrogeno, estos agentes son menos estables que los CFC y tienden a descomponerse en especies simples a condiciones atmosféricas. Su efecto sobre la capa de ozono es menor que el de los CFC. Bajo ODP HCFC-141b (liquido), HCFC-22 (gas) y HCFC-142b (gaseoso)

HFC	No contiene cloro, por tal razón su valor ODP es cero. HFC-245fa (gaseoso), HFC-365mfc (gaseoso) y HFC-152a (liquido)
CO2	Utilización en dispositivos presurizados en fase líquida. ODP = 0 Utilización principalmente para aplicaciones que no necesitan aislamiento térmico.
Hidrocarburos	Bajo costo Fácil disponibilidad comercial Libre de halógenos. ODP = 0 Debido a su alta inflamabilidad, se limita el uso industrial. La utilización de este tipo productos requiere de instalaciones modificadas para garantizar la seguridad durante su uso.
Otros agentes	Utilizados para espuma que no requieren aislamiento térmico. Metil cloroformo.(CCl ₃ CH ₃ , ODP=0.1, T ebullición: 74°C): Acetona (CH ₃ COCH ₃ , ODP=0 T ebullición: 53.1°C)

Tabla No 1: Agentes soplantes físicos (Ref 22)

Dentro de los agentes soplantes por reacción química se utiliza por excelencia el agua, debido a su reacción con el isocianato generando dióxido de carbono como subproducto, esta reacción se muestra en la figura 6.

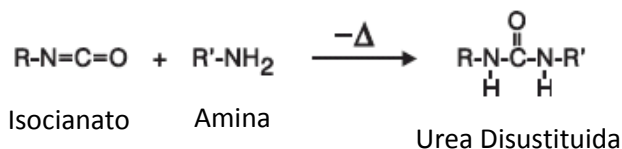
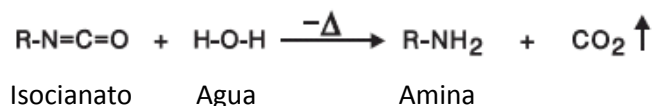


Figura 6: Reacción Isocianato – Agua (Ref 14)

Otros compuestos que pueden descomponerse y generar vapores que actúan como agentes soplantes son las azodicarbimidas y el dicarbonato de isobutilo, pero ambos son muy poco usados en la industria del poliuretano.

Cuando se utiliza una alta concentración de agua en la formulación o una alimentación estequiométricamente superior de isocianato, es decir un índice mayor a 100, la urea resultante puede formar precipitados; estos precipitados se pueden agregar entre sí, para formar lo que se conocen como "bolas de urea" y estos precipitados se observan en mayor proporción en espumas convencionales en bloque que en espumas de alta resiliencia con concentraciones iguales de agua dentro de la formulación.

Esta diferencia tiene explicación los componentes utilizados en cada formulación: el mayor contenido de óxido de etileno en los polioles utilizados par espumas HR altera dramáticamente la solubilidad de los segmentos duros en la matriz de la espuma final. Por consiguiente, se deduce que la formación de los agregados de úrea ocurre cuando se supera el límite de solubilidad, el cual varía según las materias primas de la formulación que se esté utilizando⁽⁶⁾.

2.4 CATALIZADORES

Las aminas terciarias, algunos compuestos organometálicos y las sales de ácidos carboxílicos son los catalizadores utilizados más frecuentemente para promover y controlar la reacciones del isocianato con agua (reaccion de soplado) y con el poliol (reacción de gelado).

Los catalizadores amínicos son considerados catalizadores de soplado, ya que estos tienden a catalizar de una manera más eficiente la reacción entre el agua y el isocianato en comparación a la reacción entre el poliol y el isocianato. Sin embargo, en la realidad se catalizan ambas reacciones, solo que las velocidades relativas de cada una dependen del tipo de amina que se utilice.

En cuanto a los catalizadores organometálicos, estos son considerados catalizadores de gelado principalmente, aunque también afectan la reacción agua-isocianato. Los más utilizados son los catalizadores organometálicos a base de estaño. En general se puede decir que ningún catalizador puede ser considerado 100% de gelado o 100% de soplado.

Por último, las sales de ácidos carboxílicos de sodio, potasio y amonio cuaternario son catalizadores utilizados para la reacción de dimerización y trimerización, por tal razón son empleados principalmente para las espumas de isocianurato.

- Aminas Terciarias

Son usadas generalmente en formulaciones de dos componentes, especialmente en calzado y moldeo; normalmente se utiliza la trietilendiamina (TEDA) en una solución de un extendedor de cadena como el butanodiol. Existe una tendencia general de usar las aminas inhibidas en las aplicaciones de elastómeros con el fin de mejorar los tiempos de desmoldeo y del desempeño del proceso, debido a que en este estado, las aminas logran un buen curado sin la disminución del tiempo de crema que es el instante en el cual comienza la expansión volumétrica de la mezcla reaccionante⁽²²⁾.

- Catalizadores de estaño

Estos catalizadores se usan normalmente junto a aminas terciarias en formulaciones basadas en polioles poliéter para suelas y RIM, con el fin de maximizar el curado. Ejemplos típicos de catalizadores incluyen el dialurato de dibutil estaño y el dimercapturo de dibutil estaño, éste último mejora el desempeño hidrolítico.

- Catalizadores órgano-metálicos

Otros catalizadores metálicos incluyen compuestos de plomo, bismuto y mercurio, normalmente octoatos y naftenatos que se utilizan para aplicaciones específicas. Los catalizadores de mercurio como el fenil propionato de mercurio se utilizan para elastómeros debido a su habilidad de generar un buen curado y excelentes propiedades físicas a temperaturas bajas. Estos catalizadores son muy selectivos a la

reacción del isocianato y el polioli. Los catalizadores de plomo son utilizados para aplicaciones en spray, pero son menos populares debido a los problemas de toxicidad.

2.4.1 CATALIZADORES EN ESPUMAS FLEXIBLES

En la producción de espumas flexibles la elección de los catalizadores es muy importante debido a que estos componentes son los cuales controlan y promueven las diferentes velocidades de las reacciones; es muy importante asegurar un balanceo adecuado de las reacciones de soplado y gelado para lograr una espuma estable .

Se necesita una cuidadosa selección de la combinación de catalizadores así como de la concentración. En el momento de elegir un catalizador deben tomarse en cuenta otras propiedades tales como olor, presión de vapor, la influencia sobre las propiedades finales del material y el costo.

La gran mayoría de procesos en bloque base TDI utilizan catalizadores de estaño (II) para asegurar que la velocidad de reacción entre el polioli y el isocianato sea suficientemente rápida. El octoato de estaño (II) se ha usado muy intensamente debido a que su residuo en la espuma final, virtualmente no presenta ningún efecto en las propiedades después del envejecimiento.

Las espumas en bloque basadas en MDI contienen normalmente dos catalizadores amínicos que controlan tanto la reacción de generación de gas y la reacción de entrecruzamiento. Un alto nivel de catalizador desemboca en un colapso de la espuma, mientras pequeñas cantidades provocan falta de estabilidad dimensional y puede generar rupturas internas.

La elección de la combinación adecuada de los catalizadores para las espumas moldeadas depende del proceso. El moldeo de curado en caliente usa catalizadores y combinaciones similares a los del proceso de espumado en bloque, así mismo debido a

que los polioles no son muy reactivos es necesario utilizar catalizadores organometálicos.

En los procesos de curado en frío se utilizan polioles mucho más reactivos, lo que implica que solo debe utilizarse como catalizadores las aminas terciarias en lugar de los catalizadores organometálicos; es usual utilizar hasta tres catalizadores amínicos con el fin de controlar la reacción de soplado, la reacción de entrecruzamiento o gelado que tiene directa relación sobre el flujo el material en el molde y el curado superficial de la espuma. La tabla No 2 presenta algunos de los catalizadores más utilizados en las espumas flexibles:

Nombre	Características	Nombres Comerciales
Octoato de estaño	Espumado en bloque. Organometálico	Jeffcat T9 Dabco T9
Trietilendiamina	Catalizador en gel de propósito general.	Jeffcat TD-33A Dabco 33LV
Bis(N,N - dimetilaminoetil) eter	Catalizador para soplado en la mayoría de aplicaciones flexibles.	Jeffcat ZF-22 Dabco BL11
N,N dimetiletanolamina	Catalizador de propósito general de bajo olor.	Jeffcat DMEA Dabco DMEA
N-etilmorfolina	Catalizador de curado para espumas poliéster.	Jeffcat NEM Dabco NEM
Dimetil – 2- hidroxipropil) 1,3propilendiamina	Catalizador balanceado de bajo olor, buen flujo y reactivo.	Jeffcat DPA
N,N,N trimetil N-hidroxietil bis(aminoetil)eter	Catalizador de soplado de bajo olor para espumas moldeadas.	Jeffcat ZF-10
Pentadimetildipropilen triamina	Catalizador balanceado para espumas moldeadas de alta resiliencia, de bajo olor y suave perfil de recuperación.	Jeffcat ZR-40 Polycat 77

N,N dimetilpipericeno	Catalizador para espumas de curado latente	Jeffcat DMP
Bis(dimetilaminoetil)eter bloqueado ácido	Catalizador de soplado de acción retardada	Jeffcat ZF-54 Dabco BL-17
N,N dimetilhexadecilamina	Catalizador de curado superficial	Dabco B-16,

Tabla No 2 Catalizadores utilizados en espumas flexibles (Ref 22)

2.4.2 CATALIZADORES EN ESPUMAS RÍGIDAS

El amplio espectro de las aplicaciones de las espumas rígidas han conllevado al desarrollo de varios tipos de catalizadores los cuales se pueden dividir en cuatro grupos principales: las aminas terciarias de carácter alifático o aromático; los compuestos organometálicos, que tienen como especie activa al estaño (II), pero que también pueden contener compuestos de plomo y de bismuto; adicional a estos dos tipos de materiales también se utilizan las sales de metales provenientes de ácidos carboxílicos o fenoles de carácter básico y los compuestos varios como los derivados de la triazina.

La elección de los catalizadores anteriormente mencionados depende del tipo de aplicación a la cual va dirigida la espuma rígida y del método de procesamiento que se utilice. De igual manera que en las espumas flexibles, es importante mantener un balance correcto de las reacciones entre el agua y el isocianato, así como de las reacciones entre el poliol y el isocianato, para asegurar un procesamiento óptimo y excelentes propiedades del producto.

La mayoría de los sistemas comerciales de espumas rígidas requieren de dos o tres catalizadores diferentes para obtener un balance adecuado de la reacción . En la tabla No 3 se listan algunos catalizadores utilizados en la producción de espumas rígidas:

Nombre	Características	Nombre Comercial
Dimetil ciclohexilamina	Catalizador de propósito general para la mayoría de espumas.	Jeffcat DMCHA Polycat 8
N,N dimetiletanolamina	Catalizador de reactividad media, para espuma en bloques.	Jeffcat DMEA, Dabco DMEA
Pentadimetildietilentriamina	Catalizador para el control del curado superficial y el flujo dentro del molde.	Jeffcat PMDETA, Polycat 5,
Bis(N,N dimetil - -3amino propil)amina	Catalizador reactivo, ideal para espumas de soplado con agua.	Jeffcat ZR-50B Polycat 15
1,3,5 tris (3(dimetilamino) propil)hexahidrotiazina	Catalizador fuerte para gelado usado en espumas para láminas.	Jeffcat TR-90 Polycat 15
Octoato de potasio en glicol	Catalizador para espumas de poliisocianurato en bloque y láminas.	Dabco K-15
Octoato de dibutil estaño	Catalizador de propósito general, utilizado para curado en espumas en spray .	Dabco T-12
Acetato diisooctilmercapto de dibutil estaño	Catalizador altamente reactivo, usado para espumas en spray	Dabco 120

Tabla No 3 Catalizadores utilizados en espumas rígidas (Ref 22)

2.5 AGENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL (AAS)

Los AAS se usan en la manufactura de la mayoría de espumas de poliuretano, llevando a cabo varias funciones: ayudan en la mezcla de componentes incompatibles y también tienen un rol crítico en la estabilización de las primeras etapas de la espuma en formación, hasta que la polimerización por sí misma forme una red polimérica que sirva como soporte al crecimiento de la espuma. Los AAS actúan a su vez en la

Para poder ejecutar su función de AAS, los copolímeros de polioxialquenos y polisiloxanos deben ser solubles en el sistema reactivo del PU. Esto puede lograrse del balance de la estructura junto con el peso molecular de los copolímeros estando el PDMS como esqueleto y los polioxialquenos como grupos pendientes. Generalmente los parámetros que se controlan son: la relación entre los grupos siloxano en la estructura principal y los oxialquenos en las cadenas pendientes, el peso final de copolímero y la funcionalidad del PDMS.

Normalmente estos copolímeros se clasifican como hidrolizables o no hidrolizables, dependiendo del enlace entre las cadenas de polioxialquenos y polisiloxanos. Los copolímeros hidrolizables presentan enlaces entre estas cadenas de la forma Silicio – Oxígeno – Carbono, mientras los no hidrolizables presentan enlaces Silicio – Carbono.

Los AAS con un mayor contenido de silicona ofrecen una menor tensión superficial y por lo tanto ayudan a aumentar el número de burbujas de aire introducidas durante la mezcla; estas burbujas de aire actúan como punto de partida para el crecimiento de las celdas. Adicionalmente, la espuma de poliuretano con un mayor contenido de silicona tendrá un tamaño de celda más pequeño. Los AAS con columnas vertebrales de siloxano más largas presentan una mayor estabilidad en la estructura de la celda⁽²⁾.

2.5.1 APLICACIONES EN ESPUMAS FLEXIBLES

En las espumas flexibles los AAS no solamente estabilizan la espuma, sino que ayudan al control de la apertura de la celda. En las espumas que contienen polioles poliéter el mecanismo de apertura de celdas es altamente influenciado por la cantidad de catalizador, tal que es necesario para cada formulación obtener un buen balance entre el AAS y el catalizador para obtener una espuma estable.

Los AAS usados convencionalmente para las espumas flexibles en bloque son copolímeros de polioxialquenos y polisiloxanos no reactivos, con polisiloxano alrededor

del 20% y pesos moleculares entre 5000 y 15000. La alta reactividad de las formulaciones para espumas de alta resiliencia hace que se requiera una menor estabilización, ente caso se utilizan copolímeros que tienen porcentajes del 35% de polisiloxanos y pesos moleculares entre 10000 y 30000. Este fenómeno ocurre porque a la espuma HR le toma menos tiempo obtener una estructura estable para soportar el crecimiento, pero así mismo requiere un mayor control de la catálisis para garantizar el equilibrio entre el crecimiento de estructura y la apertura de la celda.

Cuando se utilizan formulaciones basadas en polioles poliéster, la estabilización de los polioles es menos importante que la emulsificación de la espuma, tal que en estos casos se utilizan los mismos AAS pero con pesos moleculares inferiores a 2000 y con porcentajes del 45% de polisiloxano. En la industria los AAS se pre-mezclan con el agua y los catalizadores sin contacto con de poliol básico hasta el momento de la reacción y por ello los AAS utilizados deben ser solubles en agua o en las aminas.

2.5.2 APLICACIONES EN ESPUMAS RÍGIDAS

Los AAS utilizados en las espumas rígidas son también PDMS, pero presentan algunas diferencias relevantes en su comportamiento:

- La tensión superficial de los polioles usados en espumas rígidas es mayor (0.040 a 0.055 N/m) en contraposición a los de las espumas flexibles (0.034 a 0.022 N/m) por lo cual la actividad de los copolímeros varía.
- La alta viscosidad de la mezcla reaccionante, relacionada con la viscosidad de los polioles permite una estructura más estable a la burbujas.
- Se requiere una estructura de celda cerrada, más no abierta como en las espumas flexibles.
- El contenido de óxido de etileno en la cadena de polioxialqueno es mayor variando entre un 50 a 100%.
- El contenido de polisiloxano es mayor (entre 40 y 50%)

- Se usan compuestos con hidroxilos en la mayoría de los casos debido a que éstos tienen mejor solubilidad en los polioles⁽²²⁾.

2.6 RETARDANTES A LA LLAMA

La adición de retardantes a la llama a los poliuretanos reduce la flamabilidad, la cantidad de llama y la cantidad de humo de los productos de combustión cuando se somete a pruebas de ignición. Existe un amplio rango de productos disponibles que van desde sólidos como el grafito o el trihidrato de aluminio, hasta compuestos líquidos de baja viscosidad. Éstos últimos pueden ser reactivos o no reactivos y usualmente contienen bromo, cloro o fósforo, este último presente como fosfatos o fosfitos.

Los retardantes con presencia de compuestos halógenos en su estructura actúan la fase vapor, interfiriendo con el proceso de radicales libres asociado a la combustión, así como en el desplazamiento del oxígeno en la reacción, mientras los que contienen fósforo actúan en la fase sólida promoviendo la formación de una capa protectora de carbón. Debido a que los compuestos tienen diferentes vías de acción la aplicación conjunta genera un gran efecto sinérgico. La tabla No 4 presenta algunos de los principales compuestos retardantes a la llama:

Nombre	Descripción	Aplicación	Componente Activo
TCP	Éster de fosfato No reactivo	Mayoría de aplicaciones de PU	P=9.5% Cl=32.5%
TEP	Éster de fosfato No reactivo	Mayoría de aplicaciones de PU	P=10.8% , Cl=37.3%
DEEP	Éster de fosfato No reactivo	Mayoría de aplicaciones rígidas	P=18.7%
Dietilbis (2-hidroxietil) amino etil fosfonato	Fosfonato reactivo # OH= 450	Espumas rígidas y flexibles	P=12.1%

Éster basado en anhídrido ftálico brominado	Diol Reactivo # OH= 215	Espumas rígidas	Br=46%
Dibromoneopentil glycol	Diol Reactivo # OH= 420	Espumas rígidas y flexibles	Br=61%
Poliol poliéter brominado	Mezcla compleja # OH = 330	Espumas rígidas	Cl=6%, Br=31%
Melamina	Sólido	Espumas flexibles	N=67%
Polifosfato de amonio	Sólido	Espumas flexibles y elastómeros	P=30.5%
Trihidrato de aluminio (ATH)	Sólido	Espumas flexibles y elastómeros.	

Tabla No 4: Retardantes a la llama(Ref 22)

La elección de un retardante depende de la naturaleza específica de la prueba o del ambiente al que el producto será sometido, del desempeño a largo plazo, así como de las consideraciones ambientales, de salud y de seguridad que se requieran. Debido a algunas disposiciones se han reemplazado algunos compuestos de bromo con compuestos con fósforo y cloro.

2.6.1 RETARDANTES EN ESPUMAS FLEXIBLES

Históricamente la resistencia al fuego en las espumas flexibles se ha logrado usando una combinación entre compuestos retardantes a la llama líquidos a base de fósforo y halógenos en proporciones del 5 al 10% de la formulación total. Algunos sólidos como el grafito, la melamina tratada superficialmente o el trihidrato de aluminio son utilizados para proveer un mejor desempeño, permitiendo la formación de una capa de carbón en la superficie de la espuma en las etapas iniciales de la combustión que protege la masa interior del material. Los niveles estos los sólidos varían entre un 15 a 30% dentro de la formulación final.

2.6.2 RETARDANTES EN ESPUMAS RÍGIDAS

Los dos tipos de retardantes al fuego (reactivos y no reactivos) pueden utilizarse en las formulaciones de espumas rígidas; la elección depende del ensayo al cual será sometido el producto, de las propiedades y del costo. El retardante más utilizado es el fosfato de tricloropropilo (TCPP) que tiene altos niveles de fósforo y cloro, además de ser un líquido de baja viscosidad que facilita el proceso.

El fosfato de trietilo (TEP) y el fosfato de dietiletilo se usan cuando los sistemas no deben tener presencia de halógenos; normalmente todos estos retardantes se usan en niveles del 3 al 5% de la formulación total. También existen retardantes sólidos como el polifosfato de amonio, pero no son tan utilizados debido a la procesabilidad.

2.7 AGENTES ENTRECruzANTES Y EXTENSORES DE CADENA

- Extensores de Cadena

Estos compuestos son usualmente glicoles difuncionales, diaminas o hidroxiaminas que se usan en espumas flexibles, elastómeros y sistemas moldeados de inyección (RIM). Los extensores de cadena reaccionan con los isocianatos produciendo segmentos de poliuretano o poliúrea dentro de la matriz de la espuma; si el isocianato se encuentra en exceso pueden producirse alofonatos o biurets, que transforman a los extensores de cadena en entrecruzantes que pueden afectar la temperatura de transición vítrea de la espuma afectando la resistencia térmica de la misma. Las diaminas son los compuestos más comúnmente utilizados, destacándose la dietiltoluen diamina (DETDA) y la toluendiamina (TDA).

Mediante la adición de extensores de cadena a los sistemas de espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia se aumenta el espaciamiento de los dominios de úrea evitando la separación de fase sólida. Esto ocurre porque los extensores de cadena

actúan sobre los dominios de precipitados en los segmentos duros, alterando la unión y la agregación de los mismo a través de enlaces de hidrógeno. Este efecto depende fuertemente de la estructura química de los extensores de cadena y la compatibilidad entre los extensores de cadena y los segmentos de urea⁽¹³⁾. Algunos extensores de cadena se presentan en la figura 8:

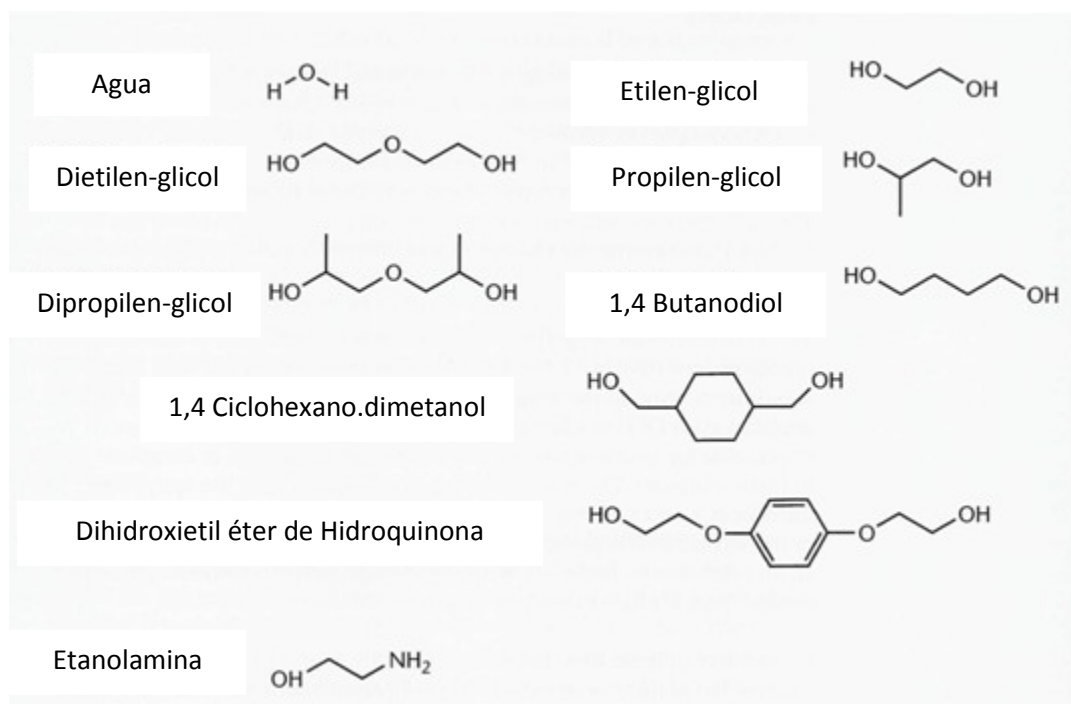


Figura 8: Agentes Extensores de Cadena

- Agentes entrecruzantes

También llamados agentes de curado, son compuestos de bajo peso molecular que pueden reaccionar con los isocianatos; normalmente son glicoles de funcionalidad tres o mayor, que se usan para incrementar la ramificación y el entrecruzamiento de la red del poliuretano a través de la formación de enlaces uretano. Éstos materiales se utilizan como aditivos en los poliuretanos rígidos, elastómeros y recubrimientos, así como en las espumas flexibles para el aumento de la dureza.

Algunos agentes entrecruzantes como la DEOA se adicionan en las formulaciones también con la intención de aumentar ligeramente el efecto catalítico debido a los grupos funcionales amino del material permitiendo así que la espuma alcance el punto de gel en tiempos más cortos⁽¹⁾. Adicionalmente las alcanolaminas han demostrado aumentar el soporte de la carga de compresión, debido a que favorecen el aumento en la cantidad de celdas cerradas debido al entrecruzamiento de la espuma⁽⁹⁾. En la figura 9 presentada a continuación se muestran algunos de los agentes entrecruzantes más usados:

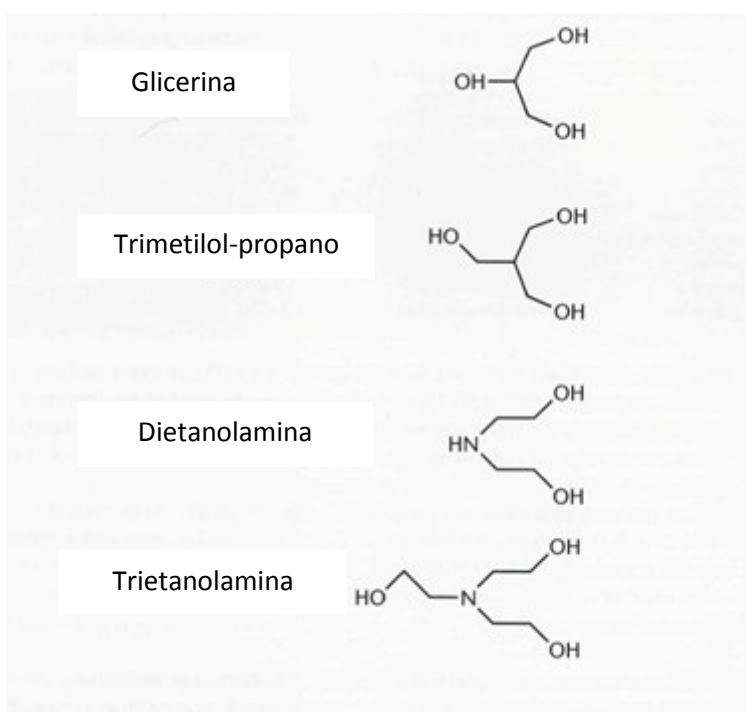


Figura 9: Agentes Entrecruzantes

3. METODOLOGÍA

El trabajo experimental se dividió en dos etapas: La primera, que correspondió a la verificación del cambio en las propiedades finales respecto a la variación de la concentración y el cambio de materias primas en una formulación base; y la segunda etapa donde se realizaron ensayos para obtener una formulación que solventara una necesidad industrial.

La parte inicial se llevó a cabo verificando las propiedades físicas relacionadas con el colapso y el fenómeno de celda cerrada en la espuma, sumado a la verificación de los tiempos de crema y de secado, así como la densidad obtenida para cada una de las formulaciones. Adicionalmente se analizó de manera cualitativa la resiliencia, la dureza y la friabilidad de la espuma.

La segunda parte correspondió al análisis de los fenómenos observados, en la respuesta de las propiedades mencionadas en el párrafo anterior, con el fin de utilizar esta información para proponer una formulación específica para una empresa del sector de los poliuretanos con ciertas condiciones de desempeño, corroborar dichos requisitos a nivel laboratorio y luego de obtener una formulación, realizar un ensayo piloto para la determinación de la viabilidad de la utilización de la formulación en el cliente final.

3.1 MATERIALES

Para la realización de los ensayos para la determinación de la variación de las propiedades respecto al cambio de cada una de las materias primas, se utilizaron 6 catalizadores, 4 agentes entrecruzantes, 2 agentes soplantes, 2 siliconas, 4 polioles base y 2 isocianatos los cuales fueron reemplazados uno a uno en una formulación base. Se realizaron ensayos por duplicado para revisar la fiabilidad de la información.

Las materias primas que se utilizaron fueron provistas en su totalidad por HUNTSMAN Colombia LTDA y hacen parte de los materiales usualmente utilizados dentro de las formulaciones de espuma flexible. A continuación se presenta en la tabla No 5 el listado de los mismos:

Material	Referencia	Características
Catalizadores	Jeffcat ZF-22 Jeffcat TD33A Dabco B16 Jeffcat DMEA Dabco BL17 Dabco 8154	Catalizador de Soplado Catalizador de Gelado Catalizador de Curado Superficial Catalizador Balanceado Catalizador Retardado de Soplado Catalizador Retardado de Gelado
Agentes Entrecruzantes	DEOA TEOA Glicerina Butanodiol	Alcanolamina difuncional Alcanolamina trifuncional Triol Diol
Agentes Soplantes	Agua HCFC 141b	Agente Soplante Químico Agente Soplante Físico
Siliconas	Niax L3002 Tegostab 8715LF	Silicona Base PDMS Silicona Base PDMS
Polioles	Poliol P1 Poliol P2 Poliol P3 Poliol P4	Poliol con funcionalidad 2,2 Poliol con funcionalidad 2,5 Poliol tipo PIPA Poliol con alto óxido de etileno
Isocianatos	Isocianato I1 Isocianato I2	Isocianato Prepolímero F=2,25 Isocianato Prepolímero F=2,15

Tabla No 5: Materias Primas Utilizadas

Con el fin de obtener resultados comparativos entre las formulaciones, al realizar los cambios tanto de concentración como de materias primas, se mantuvo constante la relación molar entre el número de equivalentes de OH y el número de equivalentes de

NCO en relación 1 : 0.95, ésta relación se conoce como el índice de la formulación y para este caso se denomina índice 95. La gran mayoría de espumas flexibles base MDI manejan índices entre 90 y 100, siendo el índice 95 el más utilizado y por ello se tomó la decisión de mantenerlo constante en todos los ensayos.

Debido a que la mayoría de materiales aportan OH y desbalancean la relación molar, es necesario siempre realizar los cálculos de equivalentes de OH en el polioli formulado para determinar la relación exacta en peso respecto al isocianato correspondiente al índice fijado, en este caso 95. Por ello es importante conocer los pesos equivalentes de cada material, que están relacionados directamente con el Número de OH y el porcentaje de NCO a través de las siguientes expresiones:

$$No \cdot de \cdot OH = \frac{56100}{peso \cdot equivalente} \qquad \% \cdot de \cdot NCO = \frac{4200}{peso \cdot equivalente}$$

Como ejemplo se utilizará una formulación hipotética de 2 componentes en el polioli mezclado:

Poliol P2	100	partes por peso	No OH = 35
Agua	3	partes por peso	No OH = 6233,3

A través de la fórmula del número de OH, se despeja el peso equivalente y se calculan los valores para el agua y del Polioli P2:

$$P \text{ eq Polioli P2} = 1602,9 \text{ g de Polioli P2 / equivalente de OH}$$

$$P \text{ eq Agua} = 9 \text{ g de Agua / equivalente de OH}$$

Luego se calcula el número total de equivalentes presentes en la formulación con base en las partes por peso de cada componente expresadas en gramos al dividirla por los pesos equivalentes respectivos:

$$\frac{100g \cdot \text{PoliolP2}}{1602.9g / eq \cdot OH} + \frac{3g \cdot \text{Agua}}{9g / eq \cdot OH} = 0.39572eq \cdot OH$$

Estos equivalentes se encuentran en 103 gramos de formulación, pero usualmente las relaciones entre el polioliol y el isocianato se referencian con base en 100g de polioliol mezclado, por tanto este valor debe ser ajustado, en este caso dividiendo por 1.03, dando como resultado: 0.38419 equivalentes de OH en 100g de polioliol mezclado

En este ejemplo se utilizará el Isocianato I1 con un % NCO de 25 y realizando el despeje del peso equivalente del isocianato dentro de la fórmula del porcentaje de NCO, se obtiene el siguiente valor:

$$P \text{ eq. Isocianato I1} = 168.07 \text{ g de Isocianato I1 / equivalente de NCO}$$

Para cada formulación es necesario definir un índice, que como se expresó anteriormente, es la relación molar entre grupos hidroxilo e isocianato, en este caso se supone un valor de 95, lo que significa que el 95% de los hidroxilos reaccionará con la misma cantidad de equivalentes de NCO

$$0,95 \times 0,38419 \text{ equivalentes de OH} = 0,36498 \text{ equivalentes de NCO}$$

Este valor es el número de equivalentes de NCO que deben ser mezclados con los 100g de polioliol mezclado para producir la espuma de poliuretano, pero como las relaciones son en peso, es necesario calcular a cuantos gramos del Isocianato I1 hacen referencia estos equivalentes a través del peso equivalente del material:

$$0.36498 \cdot Eq \cdot NCO = \frac{g \cdot \text{Isocianato} \cdot I1}{168.07g / eq \cdot NCO}$$

Despejando se encuentra que para 100 gramos de polioliol mezclado se necesitan 61.3 g del isocianato I1, o una relación 100/61 en peso a índice 95. Es importante recalcar que

en las formulaciones siempre se dan las cantidades en peso de isocianato respecto a 100 gramos de polioli mezclado y se nombra el índice al cual fue calculada la formulación.

El procedimiento anterior es necesario realizarlo para cada ensayo y por ello continuación se presenta la tabla No 6 donde se muestran el porcentaje de NCO y el número de OH de cada una de las materias primas del presente proyecto:

Material	No OH	% NCO
Poliol P1	28	-
Poliol P2	35	-
Poliol P3	43	-
Poliol P4	22,6	-
Jeffcat ZF 22	251	-
Jeffcat TD 33 ^a	560	-
Dabco B16	0	-
Jeffcat DMEA	630	-
Dabco 8154	300	-
Dabco BL 17	192	-
DEOA	1602,9	-
TEOA	1128,8	-
Butanodiol	1246,7	-
Glicerina	1827,4	-
Niax L3002	0	-
Tegostab 8715LF	0	-
Agua	6233,3	-
HCFC 141b	0	-
Isocianato I1	-	25,0
Isocianato I2	-	29,6

Tabla No 6: %de NCO y No de OH de las Materias Primas

3.2 PROPIEDADES DE LA ESPUMA

Con el fin de verificar el comportamiento de las espumas, es necesario definir las propiedades y fenómenos que pueden ocurrir en una espuma flexible, ya que son estas propiedades las que se tendrán en cuenta de manera cualitativa, para determinar la influencia de la variación de las materias primas en la espuma final. A continuación se presentan dichas definiciones:

- Tiempo de Crema

Es el tiempo en segundos en el cual una mezcla reactiva de poliol e isocianato inicia un proceso de aumento de volumen, el cual puede ser observado visualmente en el momento en el cual puede percibirse un cambio de coloración en la mezcla seguido inmediatamente de un ascenso del fluido indicando el primer cambio de volumen.

- Tiempo de Secado

Es el tiempo en segundos en el cual luego de haber alcanzado el volumen final, la parte superior de una espuma de poliuretano ya formada no permite la transferencia de material ante una presión moderada. Este punto también es conocido como “tack free time”, que se relaciona con la ausencia de tactosidad o pegajosidad en la parte superior de la espuma.

- Densidad:

Variable cuantitativa, la cual se determina a nivel laboratorio dosificando una cantidad de mezcla reactiva (poliol + isocianato) en un recipiente con medidas de base de 10 x 10 x 30 cm, el material se deja reaccionar completamente y luego de 10 minutos, tiempo suficiente para el secado de la espuma, se procede a cortar el hongo superior de la probeta. Luego de este proceso queda un sólido de forma regular al cual se le toman las medidas largo, ancho y espesor, para determinar su volumen y luego se pesa en una balanza analítica con precisión de 0,05g y a través de la relación entre peso y el volumen calcular la densidad en Kg/m³.

Adicionalmente a las propiedades enunciadas anteriormente es importante definir algunos de los fenómenos que pueden presentarse durante la evaluación de las espumas:

- Colapso

Fenómeno observado cuando la espuma cae abruptamente antes de alcanzar el volumen máximo y está relacionado con la falta de estabilidad celular. En éste caso la velocidad de soplado es muy rápida y debido a que la estructura de la matriz no se ha desarrollado la espuma pierde totalmente la estabilidad.

- Recesión

Fenómeno observado cuando la espuma pierde algunos milímetros luego de alcanzar la altura máxima debido a la salida del agente soplante de las celdas, pero que en niveles altos demuestra que la estructura celular no es lo suficientemente estable para sostener completamente la espuma en la etapa de crecimiento, por tanto es importante tener niveles bajos que garanticen una apertura total de la celda.

- Celda cerrada

Este comportamiento se evidencia cuando hay un encogimiento de la espuma luego del tiempo de secado de la misma ocasionado por la disminución del volumen del gas contenido en las celdas que no fue expulsado durante el proceso de expansión, debido a la disminución de la temperatura. Se utilizará una escala de 0 a 5 en la cual se indicará con el menor valor una celda totalmente abierta con recesión y con el valor más alto una celda totalmente cerrada, el valor de 1 representará una celda que no sufre ninguna recesión.

- Friabilidad

La friabilidad se observa cuando la parte exterior de la espuma presenta una apariencia desgastada, seca y áspera luego de sobrepasar el tiempo de secado y el interior presenta una espuma que ante un esfuerzo cortante o de cizalla ejercido con los dedos desprende pedazos de material. De manera análoga se establecerá una escala de 0 a

5 en la cual un valor de cero implicará una espuma con muy baja friabilidad y una piel sin acartonamiento y un valor alto una espuma muy frágil y una piel muy acartonada. Esta propiedad está relacionada con la resistencia al desgarre de la espuma, ya que espumas que desprendan fácilmente pedazos de material usualmente presentan resistencias al desgarre bajas.

- Resiliencia

La resiliencia en este caso es la capacidad de la espuma para devolver la energía luego de que un esfuerzo le sea ejercido. De manera similar se establecerá una escala de 0 a 5 en la cual un valor de cero implicará una espuma mórbida sin rebote y un valor alto será aquel en el que observe una capacidad de rebote. Esta propiedad está directamente relacionada con la deformación luego de un esfuerzo aplicado ya que usualmente espumas con alto rebote presentan deformaciones bajas y espumas mórbidas usualmente se deforman permanentemente luego de la aplicación de un esfuerzo después de cierto periodo de tiempo.

- Dureza

La dureza de la espuma está relacionada con la resistencia a la compresión de la espuma cuando se aplica un esfuerzo perpendicular a la misma, esta propiedad se identifica con la capacidad de soporte o carga. Análogamente a las otras propiedades se estableció una escala de 0 a 5 en la cual una espuma con valor de 0, será una espuma muy suave que se deja comprimir con mucha facilidad y un valor de 5 reflejará una espuma difícil de comprimir o una espuma dura.

3.3 PROCEDIMIENTO DE LOS ENSAYOS

Los ensayos se realizaron en vasos de Poliestireno de 400 ml, en los cuales se pesaron inicialmente 100g de la formulación del polirol mezclado, seguido de lo cual se taró la báscula y se vertió la cantidad en gramos de isocianato según el índice y los cálculos realizados.

Para la mezcla de los componentes se utilizó un motor de velocidad variable de 0 a 3000rpm, con un agitador de aspas de hélice cubierta de 3 hojas. Estos equipos se muestran en las figuras 10 y 11:



Figura 10: Agitador utilizado en los ensayos



Figura 11: Equipo utilizado para los ensayos

Luego del vertimiento del isocianato se inició la contabilización del tiempo con un cronómetro y se procedió a aumentar la velocidad de agitador hasta 3000 rpm, se

realizó la incorporación de la mezcla moviendo el vaso de lado a lado a través de un movimiento de muñeca y luego de 5 segundos de agitación se detuvo el agitador y se vertió el contenido del vaso en el molde en acrílico de 10 x10 x30 cm (ver figura 12).

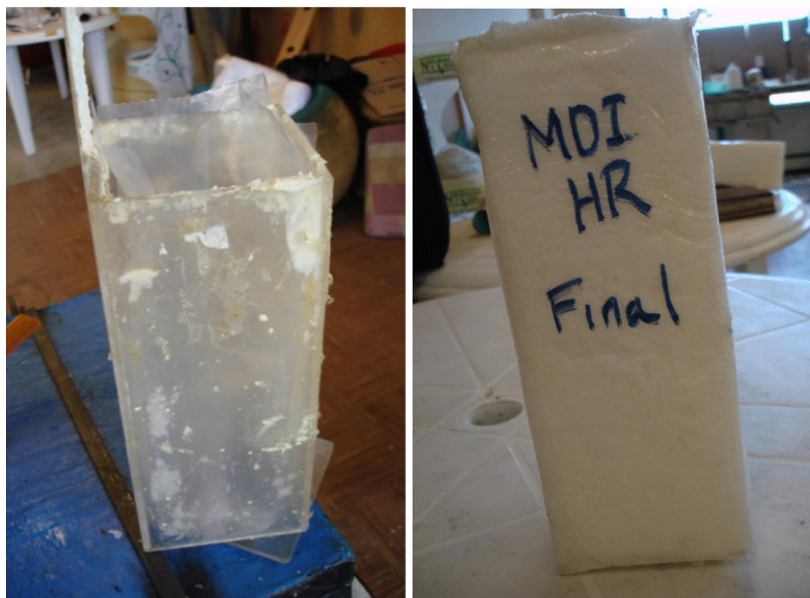


Figura 12: Molde utilizado en los ensayos

Después de vertido el material, se observó el momento en el cual el producto empezó a expandir, instante que se registró como tiempo de crema, luego continuó el proceso de expansión, hasta que alcanzó el punto máximo, momento en el cual dependiendo si había o no celda cerrada, se observaba si la espuma caía o disminuía su altura (recesión).

Luego de este instante se evaluó y registró el tiempo en el cual se alcanzó el secado de la espuma, tiempo determinado por el momento en el cual se podía tocar la espuma y no se experimentaba una transferencia de material, sumado a que no existía pegajosidad residual en la superficie de la misma.

Para el cálculo de la densidad, la espuma debía dejarse reposar al menos 10 minutos, seguido de lo cual se cortaba la parte superior con un bisturí, con el fin de poder obtener un paralelepípedo casi regular, del mismo tamaño del molde en acrílico, es decir

de 10 x 10 x 30 cm. Seguido a esto se pesaba la muestra en una balanza de precisión de 0,05g y se procedía a hallar la densidad a través de la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Peso} \cdot \text{Espuma} \cdot (g)}{LxAxE \cdot (cm^3)} \times \frac{1Kg}{1000g} \times \frac{1.000.000cm^3}{1m^3} = \text{Densidad}(Kg/m^3)$$

Por último se realizaba la evaluación cualitativa de la dureza, la resiliencia y friabilidad de la espuma con base en las escalas definidas anteriormente.

Durante la fase inicial se utilizó una formulación base para los ensayos en la cual se realizaron las modificaciones en las materias primas. Luego de verificar el comportamiento e influencia de las mismas en las propiedades finales de la espuma, se utilizó este conocimiento para proponer una formulación para una empresa del sector de los poliuretanos con condiciones específicas de desempeño.

El desarrollo de la nueva formulación se basó en la obtención de un material para formulación en bloques, con un tiempo de crema superior a 10 segundos, un secado no mayor a 4 min. El sistema debería tener dureza y resiliencia alta (con valores de 4 o superiores en la escala propuesta), con el fin de ser utilizada como base de colchones de lujo fabricados 100% en espuma de poliuretano, además esta formulación debería tener una densidad menor a 30 Kg/m³ luego de ser procesada y cortada en laminas.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos preliminares que permitieron evaluar la variación de las propiedades ante los cambios de concentración de las materias primas y el reemplazo o adición de las mismas dentro de la formulación base manteniendo constante el índice.

Los ensayos se realizaron por familias de productos, es decir isocianatos, polioles, etc., y luego de cada grupo de ensayos se analizó el comportamiento de la espuma con el fin de identificar y mantener dentro de la formulación las materias primas que posiblemente deberían producir un mejor resultado teniendo como objetivo la formulación de alta resiliencia y baja densidad que quería obtenerse.

Todos los cálculos de relaciones de trabajo se realizaron a través del programa FormCalc V1.3 bajo Excel propiedad de HUNTSMAN. En las tablas a continuación se utilizará la nomenclatura E1, E2, etc., para nombrar los ensayos que se realizaron.

4.1 ENSAYOS CON ISOCIANATOS

Con base en la formulación de control se realizaron los ensayos con los isocianatos I1 e I2, en los cuales se midieron cuantitativamente la densidad, los tiempos de crema y de secado y de manera cualitativa, la celda cerrada, la dureza, friabilidad y la resiliencia teniendo en cuenta las definiciones presentadas en la metodología.

La formulación base fue la siguiente:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp

Jeffcat TD 33A 0.7 ppp

Agua 2.5 ppp ppp = Partes Por Peso

Se realizó el cálculo de la relación en peso entre el polioli y el isocianato con los isocianatos I1 e I2 a índice 95 a través del programa FormCalc. arrojando las siguientes relaciones en peso: 100/54 con el Isocianato I1 y 100/45 con el Isocianato I2. Los datos para estos ensayos se presentan continuación en la tabla No 7:

	Isocianato I1			Isocianato I2			
Propiedades	E1	E2	Prom	E3	E4	Prom	Variación
Tc (s)	12	12	12	11	11	11	8,3%
Ts (s)	252	237	244,5	216	223	219,5	10,2%
Densidad (Kg/m3)	53,5	53,3	53,4	50,4	50,6	50,5	5,4%
Celda Cerrada	2	2		1	1		
Dureza	1	1		2	2		
Resilencia	3	3		2	2		
Friabilidad	1	1		2	2		

Tabla No 7: Resultados de los ensayos con Isocianatos

4.1.1 ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS CON ISOCIANATOS

- Isocianato I1

Es un isocianato prepolímero que generó en el ensayo una espuma suave, muy resiliente, pero que presenta tendencia al cerramiento de celda, ya que se presentó un encogimiento leve luego del proceso de secado.

- Isocianato I2

Al utilizar este isocianato prepolímero de alto NCO, se observó que los tiempos de reacción se disminuyeron en un 10% (aprox.) respecto al isocianato I1, la espuma presentó mayor dureza y algún grado de friabilidad, sin embargo la resiliencia no se vio afectada y la espuma no presentó cerramiento de celda y su recesión fue

prácticamente nula, así mismo se observó que la densidad de la espuma fue 5% (aprox.) menor con respecto al Isocianato I1.

Con base en los anteriores resultados se utilizó para los ensayos siguientes el Isocianato I2, puesto que al mejorar la apertura de la celda, se disminuye la necesidad de otros aditivos para promover este fenómeno, además que esta materia prima mostró un incremento en la dureza.

4.2 ENSAYOS CON POLIOLES

En las categorías de los polioles se tienen usualmente dos tipos de materiales: los polioles que se consideran primarios, debido a que son aquellos los que proveen la estructura y los polioles secundarios, los cuales sirven como agentes adicionales modificando algunas propiedades en la espuma.

4.2.1 ENSAYOS CON POLIOLES PRIMARIOS

Se evaluaron los polioles principales P1 y P2, en los ensayos anteriores (E3 y E4) se tienen los resultados del Polioli P2, por tanto es necesario realizar sólo 2 ensayos adicionales con el Polioli P1. Con la siguiente formulación:

Polioli P1	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

Se realizó el cálculo de la relación en peso con el Polioli P1 y el Isocianato I2 a índice 95 dando un valor 100/44 y obteniendo la tabla de resultados No 8:

	Poliol P2			Poliol P1			
Propiedades	E3	E4	Prom	E5	E6	Prom	Variacion
Tc (s)	11	11	11	11	11	11	0,0%
Ts (s)	216	223	219,5	227	230	228,5	-4,1%
Densidad (Kg/m3)	50,4	50,6	50,5	51,2	51,3	51,25	-1,5%
Celda Cerrada	1	1		2	2		
Dureza	2	2		1	1		
Resilencia	2	2		2	2		
Friabilidad	2	2		1	1		

Tabla No 8 Resultados de los ensayos con polioles primarios

4.2.2 ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS CON POLIOLES PRIMARIOS

- Poliol P1

La utilización de este polioliol mostró un leve cerramiento de celda y una disminución de la dureza de la espuma, así como un ligero aumento de la densidad respecto al ensayo con el Polioliol P2, sin embargo mostró friabilidad menor.

- Poliol P2

El Polioliol P2 presentó una mayor dureza y una tendencia mayor a la apertura de celda respecto al polioliol P1 y tal como se evidenció en los ensayos E3 y E4.

A través de los ensayos anteriores se tomó la decisión de utilizar como polioliol principal el Polioliol P2, ya que presenta mejores propiedades que el Polioliol P1, especialmente en el área de dureza, lo que lo hace un candidato idóneo para la formulación industrial.

4.2.3 ENSAYOS CON POLIOLES SECUNDARIOS

Luego de haber tomado la decisión de trabajar la formulación con el Isocianato I2 y el Polioliol P2 se evaluará la decisión de la utilización o no de polioles secundarios

evaluando los polioles P3 y P4. Se realizaron 3 ensayos a diversas concentraciones por duplicado con el fin de evaluar por separado las propiedades que aporta cada uno de estos materiales.

- Poliol P3

Inicialmente se trabajó con el Polioliol P3 variando su concentración entre 2 y 10 partes por peso debido a que concentraciones mayores pueden generar espumas muy suaves⁽²²⁾. A continuación se presenta la formulación utilizada:

Poliol P2	100 ppp
Poliol P3	2/5/10 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

Se realiza el cálculo de la relación en peso a índice 95 y con el isocianato I2 con las concentraciones de 2, 5 y 10 ppp, arrojando relaciones en peso de 100/44,5 100/43,5 y 100/42 respectivamente, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla No 9:

<u>Poliol P3</u>	Control	2ppp				5ppp				10ppp			
Propiedades	Prom	E7	E8	Prom	Var.	E9	E10	Prom	Var.	E11	E12	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	12	12	12	9,1%
Ts (s)	219,5	228	229	228,5	4,1%	233	234	233,5	6,4%	242	240	241	9,8%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,2	50,3	50,3	0,5%	50,1	50,0	50,1	- 0,9%	50,5	50,4	50,5	- 0,1%
Celda Cerrada	1	1	1			0	0			0	0		
Dureza	2	2	2			2	2			1	1		
Resilencia	2	2	2			2	2			2	2		
Friabilidad	2	1	1			0	0			0	0		

Tabla No 9 Resultados de los ensayos con polioliol P3

En tabla No 9 se muestra una columna que se llama control la cual es basada en el promedio de los ensayos E3 y E4 con el fin de tener un punto de comparación respecto a una formulación estable

Como se muestra en la tabla anterior la adición del Polioliol P3 presenta una tendencia a la apertura de celda, con un aumento en los tiempos de secado y una disminución acentuada de la dureza de la espuma, sin embargo mejora la friabilidad. Es posible inferir que las concentraciones cercanas a 5ppp serán las más adecuadas si se pretende atacar la friabilidad.

- Polioliol P4

De manera análoga a los ensayos anteriores se evaluó la adición del Polioliol P4; sin embargo, la utilización de este polioliol se realiza a expensas de la disminución del polioliol primario y en cantidades mayores a las del ensayo anterior ya que al ser un polioliol polimérico la cantidad de material utilizado debe ser mayor para obtener resultados apreciables⁽²²⁾. Se utilizaron las mezclas 90/10, 80/20 y 70/30 dentro de la evaluación obteniendo la siguiente formulación:

Polioliol P2	90/80/70 ppp
Polioliol P4	10/20/30 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0.5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

Se realizaron los cálculos a índice 95 y con el Isocianato I2 a través del programa FormCalc. obteniendo relaciones en peso de 100/45 100/44,5 y 100/44 para las concentraciones del polioliol P4 mostradas en la formulación, los resultados se muestran a continuación en la tabla No 10:

<i>Poliol P4</i>	control	10ppp				20ppp				30ppp			
Propiedades	Prom	E13	E14	Prom	Var.	E15	E16	Prom	Var.	E17	E18	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	12	12	12	9,1%
Ts (s)	219,5	225	224	224,5	2,3%	233	231	232	5,7%	242	240	241	9,8%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,7	50,6	50,7	0,3%	51,4	51,6	51,5	2,0%	52,1	52,2	52,2	3,3%
Celda Cerrada	1	1	1			0	0			0	0		
Dureza	2	2	2			3	3			4	4		
Resilencia	2	2	2			2	2			1	1		
Friabilidad	2	2	2			2	2			3	3		

Tabla No 10 Resultados de los ensayos con Polioli P4

Luego de la utilización de este polioli pudo observarse que el aumento de concentración dentro de la formulación causaba un incremento de la dureza, así como una disminución en la celda cerrada; su utilización en la formulación industrial se considera viable, puesto que cuando se buscan densidades bajas, la dureza es un factor muy importante para una espuma y este polioli tiene un efecto relevante en esta propiedad.

4.3 ENSAYOS CON CATALIZADORES

Los catalizadores también pueden dividirse entre catalizadores primarios y catalizadores complementarios según su efecto. La relación empírica entre los catalizadores de gelado y soplado es de 3:1⁽²²⁾; Se utilizó esta regla empírica para la elección de las concentraciones de los mismos y se evaluó el comportamiento de la formulación.

4.3.1 ENSAYOS CON CATALIZADORES PRIMARIOS

- Jeffcat TD 33A

Se realizaron ensayos a concentraciones de 0,4, 0,7 y 1,3 ppp; la concentración de 0,7 corresponde al control de los ensayos E3 y E4, por tanto sólo se evaluaron las

concentraciones de 0,4 y 1,3 ppp. Las relaciones de trabajo son prácticamente similares a la utilizada en los ensayos E3 y E4 debido a que el numero de OH del catalizador es bajo y la relación estequiométrica varía en 0,4 unidades hacia arriba o hacia abajo, por ello se tomará constante la relación 100/45 en peso de poliol mezclado a isocianato a índice 95. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 11 donde se presentan los resultados de los ensayos:

Poliol P2 100 ppp
 Jeffcat ZF-22 0.2 ppp
 Niaux L3002 0,5 ppp
 Jeffcat TD 33A 0,4 / 0.7 / 1,2 ppp
 Agua 2.5 ppp

<i>Jeffcat TD33A</i>	Control	0,4 ppp				1,3 ppp			
Propiedades	Prom	E19	E20	Prom	Var.	E21	E22	Prom	Var.
Tc (s)	11	12	13	12,5	13,6%	9	9	9	-18,2%
Ts (s)	219,5	N/A	N/A			188	185	186,5	-15,0%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	N/A	N/A			N/A	N/A		
Celda Cerrada	1	Colapso	Colapso			5	5		
Dureza	2	N/A	N/A			N/A	N/A		
Resilencia	2	N/A	N/A			N/A	N/A		
Friabilidad	2	N/A	N/A			N/A	N/A		

Tabla No 11 Resultados de los ensayos con catalizador primario Jeffcat TD33A

El Jeffcat TD33A es un catalizador de gelado, el cual permite dar estabilidad a la espuma al promover las reacciones de formación de grupos uretano. Se observó que a 0,4 ppp se generó un colapso de la celda por lo cual las propiedades no fueron medibles, y a 1,3ppp, se obtuvo encogimiento muy pronunciado de la espuma, debido a la celda cerrada, con un tiempo de secado mucho más rápido, pero también inconveniente para medir las propiedades. Por ello se infiere que el cambio de concentración no debe superar 0,2 ppp, puesto que cambios mayores pueden generar efectos de desestabilización en la espuma.

- Jeffcat ZF22

De manera análoga se evaluó el catalizador de soplado Jeffcat ZF22 utilizando concentraciones de 0,1, 0,2 y 0,4ppp. Los ensayos E3 y E4 fueron realizados con concentración 0,2ppp, por tanto se realizaron sólo los ensayos a concentraciones de 0,1 y 0,4ppp; al igual que el catalizador anterior se tomó constante la relación a 100/45 ya que el cambio en el número de equivalentes de OH es muy bajo y no genera una variación relevante en la relación en peso entre el polioli y el isocianato. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 12 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.1 / 0.2 / 0.4 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

<i>Jeffcat ZF22</i>	Control	0,1 ppp				0,4 ppp			
Propiedades	Prom	E23	E24	Prom	Var.	E25	E26	Prom	Var.
Tc (s)	11	12	13	12,5	13,6%	8	9	8,5	-22,7%
Ts (s)	219,5	244	240	242	10,3%	N/A	N/A		
Densidad (Kg/m ³)	50,5	N/A	N/A			N/A	N/A		
Celda Cerrada	1	5	5			Colapso	Colapso		
Dureza	2	N/A	N/A			N/A	N/A		
Resilencia	2	N/A	N/A			N/A	N/A		
Friabilidad	2	N/A	N/A			N/A	N/A		

Tabla No 12 Resultados de los ensayos con catalizador primario Jeffcat ZF22

El Jeffcat ZF22 es un catalizador de soplado que promueve la reacción entre el isocianato y el agua, generando CO₂. A 0,1 ppp la espuma tuvo un tiempo de crema más lento que el control y se obtuvo una espuma con celda cerrada a la cual fue imposible medir las propiedades, a 0,4 ppp se presentó colapso en la espuma imposibilitando una medición cualitativa de las propiedades. Se puede inferir que no es viable realizar variaciones mayores a 0,1 ppp en este catalizador cuando las demás

variables permanecen constantes en la formulación debido que la misma es muy sensible a la cantidad del catalizador.

4.3.2 ENSAYOS CON CATALIZADORES SECUNDARIOS

Los catalizadores secundarios se utilizan para controlar más eficazmente los tiempos de reacción y obtener variaciones menores en la espuma, ya que las formulaciones son menos sensibles a estos catalizadores.

- Dabco B16

Se utilizó este catalizador como complemento en la formulación en concentraciones de 0,2, 0,5 y 1,0 ppp. Al igual que los otros catalizadores, la relación entre polioliol e isocianato pudo considerarse constante e igual a 100/45, para estos ensayos se obtuvo la siguiente formulación y tabla No 13 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Dabco B16	0,2 / 0,5 / 1,0 ppp
Agua	2.5 ppp

<u>Dabco B16</u>	Control	0,2ppp				0,5ppp				1,0ppp			
Propiedades	Prom	E27	E28	Prom	Var.	E29	E30	Prom	Var.	E31	E32	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%
Ts (s)	219,5	210	208	209	-4,8%	200	198	199	-9,3%	188	189	188,5	-
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,2	50,3	50,3	-0,5%	50,5	50,6	50,6	0,1%	50,8	50,8	50,8	0,6%
Celda Cerrada	1	2	2			3	3			3	3		
Dureza	2	2	2			2	2			1	1		
Resilencia	2	2	2			2	2			2	2		
Friabilidad	2	2	2			2	2			3	3		

Tabla No 13 Resultados de los ensayos con catalizador secundario Dabco B16

El Dabco B16 se utiliza para mejorar tiempo de secado de la espuma. A 0,2 ppp, se obtuvo una disminución leve del tiempo de secado, pero se observó a su vez un efecto de cerrado de celda; a 0,5 ppp el tiempo de curado decreció un 10%, pero la celda continuó cerrada. A 1 ppp el tiempo de curado decreció un 15%, pero el cerrado de celda hizo que la espuma se encogiera. Con base en estos resultados se infiere que este catalizador no debe utilizarse más allá de 0,5 ppp, cuando se requiera actuar sobre el curado superficial.

- Jeffcat DMEA

De manera similar y con concentraciones análogas se utilizó el Jeffcat DMEA como complemento en la formulación. El material se utilizó en concentraciones de 0,2, 0,5 y 1,0 ppp. Al igual que los otros catalizadores la relación entre polioli e isocianato se pudo considerar constante e igual a 100/45, para estos ensayos se obtuvo la siguiente formulación y la siguiente tabla No 14 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2 100 ppp
 Jeffcat ZF22 0.2 ppp
 Niox L3002 0,5 ppp
 Jeffcat TD 33A 0.7 ppp
 Jeffcat DMEA 0,2 / 0,5 / 1,0 ppp
 Agua 2.5 ppp

<u>Jeffcat DMEA</u>	Control	0,2ppp				0,5ppp				1,0ppp			
Propiedades	Prom	E33	E34	Prom	Var.	E35	E36	Prom	Var.	E37	E38	Prom	Var.
Tc (s)	11	10	10	10	- 9,1%	9	9	9	- 18,2%	8	8	8	- 27,3%
Ts (s)	219,5	213	211	212	- 3,4%	203	204	203,5	-7,3%	197	194	195,5	- 10,9%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,5	50,7	50,6	0,2%	50,9	50,8	50,9	0,7%	51,3	51,2	51,3	1,5%
Celda Cerrada	1	1	1			2	2			3	3		
Dureza	2	2	2			2	2			3	3		
Resilencia	2	2	2			2	2			2	2		
Friabilidad	2	2	2			2	2			2	2		

Tabla No 14 Resultados de los ensayos con catalizador secundario Jeffcat DMEA

El Jeffcat DMEA es un catalizador que se considera balanceado ya que promueve ambas reacciones, tanto soplado como gelado. A 0,2 ppp se observó una disminución de tiempos de alrededor de 5% en el curado; a 0,5 ppp se observó una disminución de tiempos más acentuada, pero el fenómeno de cerramiento de celda empieza a aparecer, y a 1 ppp el tiempo de crema se hizo bastante rápido y la espuma se encogió parcialmente por celda cerrada. Con base en estos resultados se puede inferir que el DMEA puede mejorar la catálisis conjunta de la formulación generando un leve cerramiento de celda y su proporción adecuada estaría cercana a 0,5 ppp, además de ser útil ya que al ser un catalizador reactivo tiene un menor olor residual.

4.3.3 ENSAYOS CON CATALIZADORES RETARDADOS

Los catalizadores retardados se utilizan cuando una formulación debe tener un tiempo controlado sea de soplado o de gelado por condiciones de proceso, en este caso se realizaron los ensayos con el fin de identificar las condiciones de aplicación de los mismos y evidenciar si su uso podría o no tener alguna utilidad dentro de la formulación final.

- Dabco BL17

El Dabco BL17 es un catalizador retardado para crema; en este caso se suprimió el Jeffcat ZF22 de la formulación y se trabajó con concentraciones de 0,5, 1,0 y 1,5 ppp. Se continuó con una relación en peso constante de 100/45 entre poliol mezclado y el isocianato. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 15 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Dabco BL17	0.5 / 1,0 / 1,5 ppp
Nlax L3002	0.5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

<i>Dabco BL17</i>	Control	0,5ppp				1,0ppp				1,5ppp			
Propiedades	Prom	E39	E40	Prom	Var.	E41	E42	Prom	Var.	E43	E44	Prom	Var.
Tc (s)	11	16	15	15,5	40,9%	14	14	14	27,3%	12	13	12,5	13,6%
Ts (s)	219,5	256	260	258	17,5%	253	251	252	14,8%	244	242	243	10,7%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	N/A	N/A			51,1	51,2	51,2	1,3%	50,9	51,0	51,0	0,9%
Celda Cerrada	1	5	5			3	3			1	1		
Dureza	2	N/A	N/A			2	2			1	1		
Resilencia	2	N/A	N/A			2	2			2	2		
Friabilidad	2	N/A	N/A			2	2			2	2		

Tabla No 15 Resultados de los ensayos con catalizador retardado Dabco BL17

El BL 17 es un catalizador de soplado retardado, el cual contiene un ácido unido a la molécula, el cual con el aumento de la temperatura se descompone y permite la acción catalítica, por esto provee un tiempo de crema más largo mientras se da el proceso de “desbloqueo” del catalizador.

A 0,5 ppp se obtuvo un tiempo de crema muy lento y una espuma con celda totalmente cerrada que se encogió y fue imposible la medición de las propiedades, a 1 ppp el tiempo de crema aumentó un 30% (aprox.) respecto al control y se observó una espuma relativamente aceptable, pero con celda cerrada; a 1,5 ppp el tiempo de crema aumentó 15% (aprox.) con celda abierta, pero la espuma que se obtuvo pareció tener una dureza menor a la del control. Luego de observar estos resultados podemos inferir que la utilización de este catalizador sólo se puede realizar a niveles elevados de concentración para obtener mejoras en el tiempo de crema, pero los costos del material pueden ser un factor determinante formulaciones en bloque, las cuales son muy sensibles al precio debido al nicho del mercado.

- Dabco 8154

En esta oportunidad se reemplazó el Jeffcat TD33A, ya que el Dabco 8154 está diseñado para tener efecto sobre el proceso de gelado. Las concentraciones fueron iguales a las del ensayo anterior y la relación se mantuvo igualmente constante en 100/45. La formulación y la tabla No 16 con los resultados se presentan a continuación:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Dabco 8154	0.5 / 1,0 / 1,5 ppp
Agua	2.5 ppp

<i>Dabco 8154</i>	Control	0,5ppp				1,0ppp				1,5ppp			
Propiedades	Prom	E45	E46	Prom	Var.	E47	E48	Prom	Var.	E49	E50	Prom	Var.
Tc (s)	11	12	12	12	9,1%	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%
Ts (s)	219,5	N/A	N/A			356	349	352,5	60,6%	309	310	309,5	41,0%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	N/A	N/A			51,7	51,8	51,8	2,5%	51,5	51,6	51,6	2,1%
Celda Cerrada	1	Colapso	Colapso			0	0			2	2		
Dureza	2	N/A	N/A			1	1			1	1		
Resilencia	2	N/A	N/A			2	2			1	1		
Friabilidad	2	N/A	N/A			2	2			2	2		

Tabla No 16 Resultados de los ensayos con catalizador retardado Dabco 8154

El Dabco 8154 es un catalizador de gel retardado y también se activa por temperatura. A 0,5 ppp se observó un colapso de la espuma, a 1,0 ppp se observó una recesión muy alta en la espuma (celda muy abierta) y un tiempo de secado muy largo y a 1,5 ppp se obtuvo una espuma aceptable con algo de celda cerrada y un aumento de un 40% en el tiempo de secado. Con base en los resultados, la utilización de este catalizador se descartaría tanto por costos, como por funcionamiento, ya que en espumas en bloque se necesitan minimizar los tiempos de secado para mejorar la productividad.

4.4 ENSAYOS CON AGENTES ENTRECruzANTES

Los agentes entrecruzantes se adicionan a las formulaciones para incrementar principalmente la dureza de las espumas: En esta oportunidad se evaluó el comportamiento de la espuma ante la adición 4 agentes entrecruzantes para determinar cómo afecta su concentración las propiedades de la espuma. Se trabajaron 2 alcanolaminas y 2 alcoholes, en ambos casos con una bifuncional y una trifuncional.

- Dietanolamina (DEOA)

Inicialmente se trabajó con la DEOA que es una alcanolamina bifuncional en concentraciones de 1, 2 y 3 ppp adicionadas a la formulación base; luego de los cálculos a índice 95 con el Isocianato I2 en el programa FormCalc., se obtuvieron las siguientes relaciones de trabajo: 100/48,5 para 1ppp, 100/51,5 para 2ppp, y 100/55 para 3ppp. La formulación y la tabla No 17 con resultados de los ensayos se presentan a continuación:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF 22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
DEOA	1,0 / 2,0 / 3,0 ppp
Agua	2.5 ppp

<u>DEOA</u>	Control	1,0ppp				2,0ppp				3,0ppp			
Propiedades	Prom	E51	E52	Prom	Var.	E53	E54	Prom	Var.	E55	E56	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	10	10,5	-4,5%	10	10	10	-9,1%	10	9	9,5	-13,6%
Ts (s)	219,5	218	216	217	-1,1%	213	211	212	-3,4%	207	203	205	-6,6%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	51,3	51,2	51,3	1,5%	51,5	51,4	51,5	1,9%	51,9	51,9	51,9	2,8%
Celda Cerrada	1	1	1			1	1			2	2		
Dureza	2	2	2			3	3			3	3		
Resiliencia	2	2	2			1	1			1	1		
Friabilidad	2	2	2			2	2			3	3		

Tabla No 17 Resultados de los ensayos con entrecruzante DEOA

La DEOA con una concentración de 1 ppp sólo mostró una leve disminución del tiempo de secado, a 2 ppp, se observó una disminución en los tiempos y en la dureza pero con una disminución leve de la resiliencia y a 3 ppp los tiempos disminuyeron un 10% (aprox.), aumentando la dureza a expensas de la resiliencia y la friabilidad, además de aumentar el consumo de isocianato. Tomando en cuenta estos resultados se puede inferir que la utilización de la DEOA es viable ya que tiene un efecto positivo sobre los

tiempos y la dureza y los efectos colaterales es posible corregirlos a través de otros agentes pero en concentraciones no superiores a 2 ppp.

- Trietanolamina (TEOA)

La TEOA que es una alcanolamina trifuncional y también se trabajó en concentraciones de 1, 2 y 3 ppp adicionadas a la formulación base; luego de los cálculos a índice 95 con el FormCalc, se obtuvieron las siguientes relaciones de trabajo: 100/47 para 1ppp, 100/49,5 para 2ppp, y 100/51,5 para 3ppp. La formulación y la tabla No 18 con los resultados de los ensayos se presentan a continuación:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF 22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
TEOA	1,0 / 2,0 / 3,0 ppp
Agua	2.5 ppp

<u>TEOA</u>	Control	1,0ppp				2,0ppp				3,0ppp			
Propiedades	Prom	E57	E58	Prom	Var.	E59	E60	Prom	Var.	E61	E62	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	10	10,5	-4,5%	10	10	10	-9,1%
Ts (s)	219,5	213	214	213,5	-2,7%	211	209	210	-4,3%	205	203	204	-7,1%
Densidad (Kg/m3)	50,5	50,9	51,1	51	1,0%	51,0	51,1	51,1	1,1%	51,4	51,5	51,5	1,9%
Celda Cerrada	1	1	1			2	2			3	3		
Dureza	2	2	2			3	3			3	3		
Resiliencia	2	2	2			1	1			1	1		
Friabilidad	2	2	2			2	2			3	3		

Tabla No 18 Resultados de los ensayos con entrecruzante TEOA

La TEOA tiene un grupo alcoholico adicional y aumenta el entrecruzamiento. A 1,0 ppp se observó un leve aumento en la dureza, a 2 ppp se notó que la dureza se incrementó y los tiempos de crema y secado disminuyeron alrededor de un 5%, pero la resiliencia y la friabilidad empezaron a desmejorar, por último a 3 ppp no se observó una mejoría en la dureza sin embargo la espuma se notó bastante friable y con baja resiliencia. Por lo

anterior se puede inferir que es posible utilizar esta materia prima en concentraciones no superiores a 2 ppp para aumentar el entrecruzamiento y la dureza de una espuma.

- Butanodiol

Continuando con el análisis de los agentes entrecruzantes se realizaron ensayos con butanodiol, este alcohol al tener mayor reactividad debido a sus hidroxilos primarios se utilizó en concentraciones dentro de la formulación de 0,5, 1,0 y 2,0 ppp, dando lugar a las siguientes relaciones peso a peso a índice 95: 100/46,5, 100/47,5 y 100/50 respectivamente con el Isocianato I2. La formulación y la tabla No 19 con los resultados de los ensayos se presentan a continuación:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Butanodiol	0,5 / 1,0 / 2,0 ppp
Agua	2.5 ppp

<u>Butanodiol</u>	Control	0,5ppp				1,0ppp				2,0ppp			
Propiedades	Prom	E63	E64	Prom	Var.	E65	E66	Prom	Var.	E67	E68	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	11	10	10,5	-9,1%
Ts (s)	219,5	229	227	228	3,9%	221	222	221,5	4,8%	223	220	221,5	2,7%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,3	50,2	50,25	-0,5%	50,1	50,1	50,1	-0,3%	50,0	50,1	50,05	-0,4%
Celda Cerrada	1	1	1			1	1			2	2		
Dureza	2	2	2			3	3			3	3		
Resiliencia	2	2	2			1	1			1	1		
Friabilidad	2	2	2			3	3			4	4		

Tabla No 19 Resultados de los ensayos con entrecruzante Butanodiol

El butanodiol reacciona con el grupo isocianato aumentando los segmentos duros dentro de la espuma, con 0,5 ppp sólo se observa que la friabilidad de la espuma aumenta, a 1 ppp se observó un aumento leve en la dureza pero la resiliencia y la

friabilidad se ven comprometidas y a 2 ppp, se observó un aumento en la dureza, pero se nota un acartonamiento muy fuerte en la piel de la espuma y la resiliencia cae. Luego de analizar estos resultados se puede inferir que este alcohol no sería un material de trabajo ya que sus efectos positivos se ven opacados por los detrimentos es las demás propiedades de manera importante.

- Glicerina

De manera similar y a las mismas concentraciones se evaluó el comportamiento de la glicerina sobre las propiedades de la espuma. Las relaciones calculadas a través del programa FormCalc. Fueron las siguientes: 100/47 para 0,5 ppp, 100/49 para 1,0 ppp y 100/52,5 para 2,0 ppp. La formulación y la tabla No 20 con los resultados de los ensayos se presentan a continuación:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Glicerina	0,5 / 1,0 / 2,0 ppp
Agua	2.5 ppp

<u>Glicerina</u>	Control	0,5ppp				1,0ppp				2,0ppp			
Propiedades	Prom	E69	E70	Prom	Var.	E71	E72	Prom	Var.	E73	E74	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	10	10	10	-9,1%
Ts (s)	219,5	234	235	234,5	6,8%	231	229	230	4,8%	225	226	225,5	2,7%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,5	50,4	50,5	-0,1%	50,4	50,3	50,4	-	50,4	50,2	50,3	-0,4%
Celda Cerrada	1	1	1			1	1			2	2		
Dureza	2	2	2			3	3			2	2		
Resiliencia	2	2	2			1	1			1	1		
Friabilidad	2	3	3			3	3			4	4		

Tabla No 20 Resultados de los ensayos con entrecruzante Glicerina

La glicerina al ser un triol aumenta el grado de entrecruzamiento respecto al butanodiol. A 0,5 ppp se observó un aumento leve la friabilidad, a 1 ppp se observó un leve aumento en la dureza, pero la piel de la espuma se observó muy áspera (acartonada) relacionado con una alta friabilidad, a 2 pwb hay un aumento en la dureza pero exhibiendo un acartonamiento interior y exterior muy alto además de perder mucha resiliencia. Con base en los resultados se descarta la utilización de la glicerina, debido a sus efectos sobre la friabilidad y resiliencia.

4.5 ENSAYOS CON AGENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL (AAS)

Los AAS o tensoactivos, más conocidos como “siliconas”, se utilizan dentro de la formulación del poliuretano con el fin de permitir la formación de la celda en el proceso de expansión de la espuma y adicionalmente controlar el tamaño de la misma, este control de la celda está relacionado con las propiedades mecánicas de la espuma. Las concentraciones usuales varían entre 0,2ppp y 1,0 ppp.

- Niax L3002

Se evaluó el cambio de las propiedades de la espuma ante la variación del tensoactivo en concentraciones de 0,2, 0,5 y 1,0ppp; los ensayos de control (E3 y E4) contienen los resultados a 0.5 ppp, por tanto sólo se realizaron los ensayos con concentración de 0,2 y 1,0 ppp. La relación en peso de polirol mezclado a isocianato se mantuvo constante en 100/45, ya que el aporte de OH de la silicona es nulo. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 21 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0.2 / 0,5 / 1.0 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

<i>Niax L3002</i>	Control	0,2 ppp				1,0 ppp			
Propiedades	Prom	E75	E76	Prom	Var.	E77	E78	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%
Ts (s)	219,5	225	223	224	2,1%	224	223	223,5	1,8%
Densidad (Kg/m3)	50,5	50,6	50,7	50,7	0,3%	50,7	50,2	50,4	-0,1%
Celda Cerrada	1	0	0			2	2		
Dureza	2	1	1			2	2		
Resilencia	2	2	2			2	2		
Friabilidad	2	2	2			2	2		

Tabla No 21 Resultados de los ensayos con tensoactivo Niax L3002

Se observó que este tensoactivo presentó una tendencia leve al aumento de la celda cerrada al incrementar su concentración hasta 1ppp, ya es posible que al promover celdas muy finas la posibilidad de oclusión del gas es mayor; a concentraciones bajas como 0,2ppp se obtiene una celda bastante abierta, pero se presentó una disminución en la dureza. Con base en estos resultados se puede inferir que la concentración óptima estaría alrededor de 0,5ppp.

- *Tegostab B8715LF*

Esta silicona está diseñada para proveer una celda no uniforme y abierta. Al igual que en los ensayos anteriores se utilizaron valores de concentración de 0,2, 0,5 y 1,0ppp y de manera análoga la relación en peso entre el polioli mezclado y el Isocianato I2 se mantuvo constante en 100/45 a índice 95, debido a que no hay aporte de hidroxilos por parte de esta materia prima. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 22 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Tegostab B8715LF	0.2 / 0,5 / 1.0 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.5 ppp

<i>Tegostab</i> <i>B8715LF</i>	Control	0,2ppp				0,5ppp				1,0ppp			
Propiedades	Prom	E79	E80	Prom	Var.	E81	E82	Prom	Var.	E83	E84	Prom	Var.
Tc (s)	11	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%	11	11	11	0,0%
Ts (s)	219,5	220	219	219,5	0,0%	225	225	225	2,5%	227	230	228,5	4,1%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	50,5	50,4	50,5	-0,1%	50,4	50,2	50,3	-	50,5	50,7	50,6	0,2%
Celda Cerrada	1	0	0			1	1			2	2		
Dureza	2	2	2			2	2			2	2		
Resiliencia	2	2	2			3	3			3	3		
Friabilidad	2	1	1			1	1			1	1		

Tabla No 22 Resultados de los ensayos con tensoactivo Tegostab B8715LF

Se pudo observar que esta silicona generó una celda mas “desordenada” al presentar celdas con un amplio rango de diámetros, con 0,2 ppp, la celdas fueron muy grandes y la espuma casi colapsa, a 0,5 ppp, se observaron celdas grandes con una mejora en la resiliencia respecto al control, a 1 ppp, la celda se observó un poco más pequeña que a 0,5pp y la dureza y la resiliencia se comportaron igual, sin embargo hay una tendencia leve al cerramiento de la celda. Con base en los anteriores resultados se optó por incluir la silicona Tegostab B8715LF dentro de la formulación, ya que presentó una mejoría en la resiliencia de la espuma, factor que es muy relevante en el desarrollo de las espumas.

4.6 ENSAYOS CON AGENTES SOPLANTES

Los agentes soplantes se utilizan en las formulaciones para ayudar a la disminución de la densidad ya que a través de su interacción o reacción química generan el soplado o aumento de tamaño de las celdas a través del gas en expansión. Estos agentes, pueden ser químicos o físicos, en este caso se evaluó el comportamiento de un agente químico (agua), el cual reacciona químicamente dentro de la formulación y también se evaluó un agente físico, el cual se evapora ante el aumento de la temperatura logrando la expansión.

- Agua

El agua reacciona químicamente con el isocianato para producir CO₂, este gas se expande y genera el soplado de la espuma. Se probaron concentraciones de 2, 2,5 y 3ppp para evaluar los cambios en las propiedades finales de la espuma. Puesto que la formulación de control contenía 2,5ppp de agua, sólo se realizaron 2 ensayos a 2,0 y 3,0 ppp. Para estas concentraciones, las relaciones en peso del polioliol mezclado con el Isocianato I2 fueron: 100/38 y 100/52 con 2,0 y 3,0 ppp respectivamente. A continuación se presenta la formulación y la tabla No 23 con los resultados de los ensayos:

Polioliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
Agua	2.0 / 2.5 / 3.0 ppp

<u>Agua</u>	Control	2,0 ppp				3,0 ppp			
Propiedades	Prom	E85	E86	Prom	Var.	E87	E88	Prom	Var.
Tc (s)	11	12	12	12	9,1%	10	10	10	-9,1%
Ts (s)	219,5	204	209	206,5	-5,9%	233	235	234	6,6%
Densidad (Kg/m3)	50,5	56,1	55,9	56	10,9%	47,5	48,0	47,8	-5,4%
Celda Cerrada	1	4	4			0	0		
Dureza	2	2	2			3	3		
Resiliencia	2	3	3			1	1		
Friabilidad	2	1	1			3	3		

Tabla No 23 Resultados de los ensayos con agente soplante Agua

Se observó que la disminución en la cantidad de agua generó un aumento significativo en la densidad y la adición de la misma una disminución de en la densidad, no obstante la variación en el valor de esta propiedad resultó menor ante el aumento de la cantidad del agente soplante. También se observó que la cantidad de agua tiene un efecto directo sobre el cerrado o apertura de la celda, en este caso, cuando se disminuyó la concentración de agua, la celda mostró tendencia al cerrado y al aumentar la

concentración, la espuma presentó celda abierta, posiblemente debido a la mayor generación de gas.

Las propiedades de resiliencia y friabilidad se afectaron negativamente al aumentar la cantidad de agua, debido al aumento de segmentos duros dentro de la matriz de la espuma, generando menor capacidad de retorno ante la aplicación de esfuerzos. Con el fin de obtener una disminución de la densidad a través de la adición de agua es necesario incluir dentro de la formulación otras materias primas con el fin de contrarrestar los efectos negativos de resiliencia y friabilidad mostrados ante el incremento de la concentración del agua.

- HCFC 141b

El HCFC 141B es un agente soplante físico el cual genera la expansión de la espuma a través del vapor generado por el cambio de fase del material debido a la exotermia de la reacción ya que este material posee un punto de ebullición bajo; usualmente el HCFC 141B es utilizado como agente soplante en formulaciones de poliuretano rígido, así como en poliuretano flexible del tipo piel integral.

En este caso se realizaron 3 ensayos a 6,8 y 10 ppp con el fin de evaluar el cambio en las propiedades finales de la espuma. Las relaciones en peso entre el poliol mezclado y el isocianato se mantuvieron constantes y con valor de 100/9, debido a que la gran mayoría de grupos OH los aporta el agua y su cambio por el 141B genero una disminución importante en la cantidad de isocianato a utilizar. A continuación se muestra la formulación y la tabla No 24 con los resultados de los ensayos:

Poliol P2	100 ppp
Jeffcat ZF-22	0.2 ppp
Niax L3002	0,5 ppp
Jeffcat TD 33A	0.7 ppp
HCFC 141B	6.0 / 8.0 / 10.0 ppp

<i>HCFC 141B</i>	Control	6,0ppp				8,0ppp				10,0ppp			
Propiedades	Prom	E89	E90	Prom	Var.	E91	E92	Prom	Var.	E93	E94	Prom	Var.
Tc (s)	11	8	9	8,5	-22,7%	8	8	8	-27,3%	8	8	8	-27,3%
Ts (s)	219,5	201	196	198,5	-9,6%	199	205	202	-8,0%	203	205	204	-7,1%
Densidad (Kg/m ³)	50,5	58,5	58,4	58,5	15,7%	52,4	52,2	52,3	3,6%	49,5	49,7	49,6	-1,8%
Celda Cerrada	1	3	3			2	2			1	1		
Dureza	2	1	1			1	1			1	1		
Resiliencia	2	2	2			2	2			2	2		
Friabilidad	2	4	4			4	4			4	4		

Tabla No 24 Resultados de los ensayos con agente soplante HCFC 141B

Como se pudo observar en los ensayos se presentó una disminución general en los tiempos de crema y secado y se obtuvieron variaciones en las densidades tal como se esperaba, sin embargo la adición del agente soplante físico generó principalmente una pérdida de dureza y un aumento importante de la friabilidad, por tanto se descarta la utilización de este material, puesto que su uso en la formulación causaría un efecto negativo muy marcado en estas dos propiedades de la espuma.

4.7 DESARROLLO DE LA NUEVA FORMULACIÓN

La formulación que fue propuesta para su desarrollo debería presentar una densidad menor a 30 Kg/m³ con una alta dureza y alta resiliencia (en este caso con valores de 4 o superiores en la escala propuesta), puesto que la misma debe ser utilizada como soporte en la manufactura de colchones de lujo. También debería contar con un tiempo de secado menor a 300 seg, con el fin de tener una procesabilidad adecuada, y así lograr un desmoldeo rápido cuando se está trabajando en procesos batch, y adicionalmente la formulación debería poseer un tiempo de crema superior a 15 segundos para que en el proceso de mezclado y vertido no aparezcan burbujas de aire atrapado o “pin holes”.

Es importante destacar que las espumas a nivel laboratorio presentan al menos 5 unidades adicionales de densidad respecto a las formulaciones en bloque a nivel industrial, ya que en el laboratorio no se les elimina la piel a la espuma y la expansión no es 100% libre dentro de los moldes de prueba debido a que las paredes del recipiente son relativamente cercanas, por ende, la densidad objetivo a nivel laboratorio que se buscó debería estar en un rango entre 34 y 31 Kg/m³, y se buscó la reactividad y las propiedades enunciadas en el párrafo anterior.

Con el fin de proponer una formulación de partida, se tomó en cuenta el conocimiento adquirido en los ensayos iniciales y se utilizó una mezcla del polioliol P2 y el polioliol P4, al ser polioliol que demostraron su pertinencia en el desarrollo de dureza y con tendencia a la apertura de celda; inicialmente se utilizó la DEOA como entrecruzante para la generación de dureza adicional en la espuma final.

Adicionalmente se utilizó la silicona Tegostab B8715LF puesto que en los ensayos preliminares demostró generar un aumento de resiliencia, factor muy importante para el desempeño final de la espuma y también se usó el catalizador Jeffcat DMEA para obtener tiempos de reacción promedio y pensando en su menor olor residual. Por último se utilizó el isocianato I2 que fue el isocianato que obtuvo mejores valores en las propiedades finales de las espumas. Teniendo en cuenta lo anterior se propuso la siguiente formulación:

Poliol P2	80ppp
Poliol p4	20 ppp
Jeffcat DMEA	0,9 ppp
DEOA	0,5 ppp
8715LF	0,5 ppp
Agua	4 ppp

Esta formulación se ingresó al programa FormCalc y se obtuvo una relación de polioliol mezclado a Isocianato de 100/67 respetando el índice 95 previamente acordado como

el de mejor desempeño en el área de espumas flexibles. Los resultados de las propiedades se muestran a continuación en la tabla No 25:

Formulación 1			
Propiedades	E95	E96	Prom.
Tc (s)	20	19	19,5
Ts (s)	213	208	210,5
Densidad (Kg/m ³)	37,7	37,9	37,8
Celda Cerrada	3	3	
Dureza	3	3	
Resilencia	1	1	
Friabilidad	2	2	

Tabla No 25 Resultados de los ensayos con la Formulación 1

Se pudo observar en los ensayos realizados que la formulación estaba alejada de la densidad objetivo, además la espuma presentó presencia de celda cerrada y valores de resiliencia, friabilidad y dureza distantes del objetivo.

Con base en los resultados anteriores se realizaron las siguientes modificaciones: Se aumentó la cantidad de DEOA y se combinó con TEOA para lograr un mayor grado de entrecruzamiento que pudiera aumentar la dureza; así mismo se adicionó el Polioliol P3 para mejorar la friabilidad y se aumentó la concentración de agua, con el fin de disminuir la densidad. Se mantuvo constante la concentración del catalizador, puesto que al aumentar la expansión producto de la adición del agua, es posible que disminuyera el fenómeno de celda cerrada. Con base en estas modificaciones se propuso la siguiente formulación:

Polioliol P2	80 ppp
Polioliol P4	20 ppp
Polioliol P3	2 ppp
Jeffcat DMEA	0,9 ppp
DEOA	1,0 ppp
TEOA	0,5 ppp

8715LF 0,5 ppp
 Agua 4,5 ppp

Se hizo reaccionar esta mezcla con el Isocianato I2 a una relación 100/75 a índice 95 (valor calculado a través del programa FormCalc y se obtuvo la tabla No 26, presentada a continuación donde se reportan los resultados de las propiedades de cada ensayo:

Formulación 2			
Propiedades	E97	E98	Prom.
Tc (s)	18	18	18
Ts (s)	231	229	230
Densidad (Kg/m ³)	34,4	34,3	34,35
Celda Cerrada	2	2	
Dureza	3	3	
Resilencia	2	2	
Friabilidad	1	1	

Tabla No 26 Resultados de los ensayos con la Formulación 2

Se pudo observar que las modificaciones realizadas obtuvieron un efecto adecuado según las suposiciones realizadas, sin embargo la espuma mantuvo una tendencia muy leve al cerrado de la celda, así mismo la dureza y la resiliencia todavía no obtuvieron los valores objetivo.

Por ello se realizó un aumento en la concentración del Polioli P4 a expensas del Polioli P1, con el fin de lograr mayor dureza, adicionalmente se incrementó la concentración de la DEOA y la TEOA. También se optó por incluir dentro de la formulación el catalizador Jeffcat ZF22 con el fin de lograr una mayor apertura de celda a través de su efecto sobre la reacción de soplado, pero disminuyendo levemente el Jeffcat DMEA para no afectar sustancialmente el tiempo de crema y por último se aumentó la cantidad de agua para obtener una densidad más cercana al valor objetivo. Con base en las anteriores apreciaciones se evaluó la siguiente formulación:

Poliol P2	70 ppp
Poliol P4	30 ppp
Poliol P3	2,0 ppp
Jeffcat DMEA	0,7 ppp
Jeffcat ZF22	0,2 ppp
DEOA	2,0 ppp
TEOA	1,0 ppp
8715LF	0,5 ppp
Agua	5,0 ppp

Esta formulación se evaluó con el Isocianato I2 a una relación 100/85 con índice 95, con lo cual se obtuvo la tabla No 27 donde se muestran los resultados de los ensayos:

Formulación 3			
Propiedades	E99	E100	Prom.
Tc (s)	13	14	13,5
Ts (s)	258	265	261,5
Densidad (Kg/m ³)	31,7	31,6	31,65
Celda Cerrada	0	0	
Dureza	3	3	
Resiliencia	3	3	
Friabilidad	2	2	

Tabla No 27 Resultados de los ensayos con la Formulación 3

Se pudo observar que se obtuvo una celda bastante abierta, con un grado de recesión importante, la dureza se incrementó, sin embargo la resiliencia y la friabilidad todavía no fueron adecuadas para la aplicación final.

Con base en estos resultados se procedió a disminuir levemente la concentración del agua para evitar una pérdida de dureza por sobreexpansión, se aumentó la cantidad del Polioliol P3, para intentar mejorar la resiliencia y la friabilidad. Adicionalmente se disminuyó la cantidad de catalizador Jeffcat ZF22, con el fin que no exista una recesión prolongada, ya que las aplicaciones en bloque este fenómeno es indeseable,

ya que se obtiene una capa superior con cambio en las propiedades mecánicas que no puede ser utilizada. Tomando en cuenta las anteriores consideraciones, se propuso una nueva formulación de trabajo:

Poliol P2	70 ppp
Poliol P4	30 ppp
Poliol P3	5,0 ppp
Jeffcat DMEA	0,7 ppp
Jeffcat ZF 22	0,1 ppp
DEOA	2,0 ppp
TEOA	1,0 ppp
8715LF	0,5 ppp
Agua	4,8 ppp

Se evaluó esta formulación con el isocianato I2 a una relación 100/80 con índice 95, con lo cual se obtuvo la Tabla No 28 mostrando los siguientes resultados:

Formulación 4			
Propiedades	E101	E102	Prom.
Tc (s)	15	16	15,5
Ts (s)	257	261	259
Densidad (Kg/m ³)	33,3	33,2	33,25
Celda Cerrada	1	1	
Dureza	4	4	
Resilencia	4	4	
Friabilidad	1	1	

Tabla No 28 Resultados de los ensayos con la Formulación 4

Luego de la realización de estos ensayos se observó que los objetivos de las variables cualitativas fueron cumplidos, puesto que se obtuvo una celda abierta sin una recesión considerable, la dureza y la resiliencia fueron adecuadas para lo que se espera del producto y adicionalmente el producto presentó muy poca friabilidad.

4.8 PRUEBA PILOTO DE LA FORMULACIÓN

Luego de ser considerada viable la formulación No 4 se procedió a realizar un batch de 50 Kg de material; el producto fue producido y nombrado bajo la referencia 38930 (Figura 13).

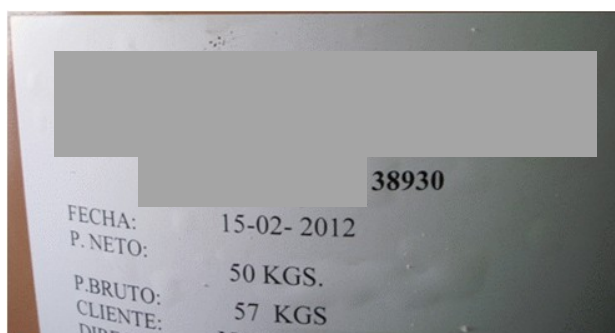


Figura 13: Imagen Poliur Formulado

Este producto se probó en una empresa dedicada a la fabricación de colchones, y se fabricó un bloque de material el cual fue cortado y sus propiedades evaluadas de manera cualitativa a través de la experiencia técnica del personal de esta compañía, dando la aprobación y beneplácito en su uso, la figuras 14 15 y 16 (a continuación) muestran la manufactura y corte del material.



Figura 14: Equipo de mezclado y vaciado Batch para bloques de espuma de PU



Figura 15: Ensayo Piloto Formulación 4



Figura 16: Corte Ensayo Piloto Formulación 4

Estos ensayos se realizaron en Marzo de 2012 y se obtuvo una densidad de la lámina cortada con valor $26,3 \text{ Kg/m}^3$. Muestras de este bloque fueron llevadas a análisis a la Universidad de los Andes, y se realizó el ensayo ASTM D3574 Test D, conocido como compression set, en el cual se mide la deformación de la espuma ante un esfuerzo continuo; en el caso de las espumas de alta resiliencia se considera que un valor

menor al 15% es aceptado para su uso y la espuma de la formulación 4 mostró un valor promedio de 11%, lo cual garantiza que la misma podría ser utilizada sin inconvenientes en la manufactura de colchones. En las figuras 17 y 18 se muestran tanto la espuma como los resultados del análisis:

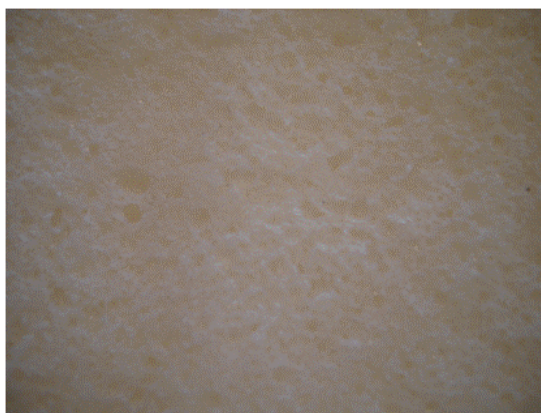



Figura 17: Foto estructura de la celda Ensayo Piloto Formulación 4

 Universidad de los Andes	DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA	Código: FIP 20
	LABORATORIOS DE INGENIERÍA MECÁNICA	Fecha: 12/10/2010 Versión: 0

INFORME DE PRUEBA DEFORMACIÓN REMANENTE POR COMPRESIÓN DE ESPUMAS

Informe No: 120098	(aaaa/mm/dd)
Ensayo realizado para: Ing. Mauricio Cabarcas	Fecha de Recepción: 2012-07-13
Identificación de la muestra: Espuma de poliuretano HR	Fecha de Ensayo: 2012-07-17
Descripción de la muestra: Espuma Flexible de PU	Fecha de Informe: 2012-07-23

CONDICIONES DEL ENSAYO			
Norma Técnica de referencia: ASTM D3574 Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams1 ASTM D3575 Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials Made From Olefin Polymers/Suffix B-Compression Set Under Constant Deflection			
Porcentaje de compresión (%):	50	Humedad relativa (%):	ambiente
Diámetro / Lado de la probeta (mm):	50	Temperatura ambiente (°C):	70
Número de probetas ensayadas:	5	Período de acondicionamiento (h):	95,5
Dirección de ensayo de las probetas:		Equipo:	Horno Thermolab GHPC
() Perpendicular al crecimiento () Paralelo al crecimiento			

RESULTADOS				
Probeta	Espesor Inicial to (mm)	Espesor Final tf (mm)	Deformación Remanente (%) Espesor Original	Deformación Remanente (%) Deflexión Original
1	28,27	25,16	11,01	21,44
2	27,01	24,11	10,74	21,82
3	26,51	23,56	11,14	22,03
4	27,25	24,33	10,73	21,60
5	25,91	23,06	11,00	22,26
Promedio	27,26	24,27	10,96	21,76
Desv. Estd.	0,91	0,81	0,20	0,30
Coef de Var (%)	3,33	3,35	1,83	1,37
Incertidumbre (95% confiabilidad)	(+/-): 0,03	(+/-): 0,03	(+/-): 2,23	-

Figura 19: Ensayo ASTM D3574 Test D para la formulación 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se pudo observar que el isocianato I1 al tener una menor funcionalidad, posiblemente entrecruzó en una menor proporción, mientras el isocianato I2 generó una mayor dureza en la espuma posiblemente debido a su mayor funcionalidad, así mismo a su mayor contenido de NCO fue útil para mejorar la eficiencia del soplado logrando obtener densidades menores respecto al isocianato I1.

El polioli P1 presentó una mayor resiliencia, pero menor dureza que el polioli P2 debido a que el polioli P1 tiene una funcionalidad menor, pero un peso molecular mayor que el polioli P2. Sin embargo al igual que con el isocianato I2 la funcionalidad fue muy relevante con el fin de obtener una dureza elevada debido al entrecruzamiento de la red tridimensional de uretanos.

El polioli P3 demostró ser muy útil debido a su alto porcentaje de óxido de etileno, que tal como se identificó en el marco teórico, ayudó a la solubilización de las úreas o segmentos duros, proveyendo a la matriz mayor resiliencia al evitar una separación de fase sólida que generase rupturas de la matriz a nivel molecular y por tanto la pérdida de propiedades mecánicas. Así mismo se evidenció su aporte en la disminución de la friabilidad de la espuma tal como se observa en las curvas de superficie del anexo.

El polioli P4 fue útil en la formulación al aportar segmentos duros de mayor peso molecular al incluir a la formulación prepolímero de isocianato unido a grupos OH reactivos, junto a su elevada funcionalidad ayudó a obtener una red polimérica con buenas propiedades mecánicas, pero con una pequeña reducción en la resiliencia, según se observa en las curvas de superficie.

Fue posible observar que los catalizadores retardados (Dabco BL17 y Dabco 8154) necesitan concentraciones altas para obtener reactividades adecuadas en el proceso

en bloques, además de su alto costo, sin embargo su uso puede ser muy útil en proceso moldeados donde la fluidez de material es más crítica.

El catalizador Dabco B16 mostró una actividad fuerte en el curado superficial lo cual puede ser muy útil en procesos de moldeo donde el tiempo de desmolde depende de manera directa del secado de la piel de la pieza, pero debe tenerse en cuenta el aumento en la friabilidad que el mismo ocasiona.

El catalizador Jeffcat DMEA demostró ser un catalizador balanceado, útil en formulaciones con tiempos controlados. Adicionalmente este catalizador tiene grupos OH reactivos, por lo cual luego de la reacción queda haciendo parte de la estructura reduciendo el olor residual, factor que es muy importante, ya que usualmente las espumas deben dejarse en reposo para eliminar olores residuales y en este caso el embalaje puede realizarse más rápidamente.

Los catalizadores Jeffcat ZF22 y TD33A mostraron ser catalizadores muy fuertes, los cuales actúan para obtener tiempos cortos; debido a su alta capacidad catalítica son muy sensibles a las variaciones de concentración dentro de las formulaciones y por tanto el balanceo de los mismos es un factor crítico en su manipulación.

Los alcoholes primarios entrecruzantes (Glicerina y Butanodiol) presentaron un aumento de la dureza, pero un alto detrimento de propiedades mecánicas, esto es posible debido a que estos alcoholes también generan segmentos duros y dispersión de fase sólida que está relacionada con la falta de resiliencia y la alta friabilidad tal como se muestra en la curvas de superficie del anexo.

Por el contrario las alcanolaminas (DEOA y TEOA) al ser reactivas a través de grupos amino e hidroxilo generan segmentos duros pero con enlaces uretanos y un entrecruzamiento de la matriz, aportando dureza sin perder propiedades mecánicas por la aparición de úreas. Adicionalmente se evidenció un pequeño aumento de la reactividad cuando las mismas fueron utilizadas en la formulación.

Las siliconas Nixax L3002 y Tegostab B8715FL presentaron comportamientos similares, sin embargo, fue posible identificar que la 8715LF presentaba una celda de mayor tamaño y “más desordenada” que la celda que generaba mostraba la L3002, esto muy seguramente aportó a la mejora de la resiliencia y a evitar el cerrado de celda, ya que al generar mayor anisotropía dentro de las celdas, es posible que se mejore la distribución de esfuerzos debido a las diferentes velocidades de relajación dentro de la espuma.

Se evidenció que el HCFC 141b generó inconvenientes de friabilidad y de dureza en la espuma las cuales se observan en las curvas de superficie, posiblemente debido a la solubilización de este material en el poliol, que puede generar inconvenientes dentro de la formación de la celda, además de disminuir la cantidad de isocianato y hacer un poco más difícil la mezcla de los materiales debido a la baja cantidad de NCO necesario para la reacción.

En el caso del agua, su actividad para el soplado resultó ser adecuada, ya que el favorecimiento de la generación de CO_2 , influyó muy especialmente en la disminución de la densidad; su uso también mostró un aumento en los segmentos duros y en la friabilidad de la espuma. Si bien la adición de agua afectó negativamente la friabilidad, dureza y resiliencia, estos fenómenos pudieron ser controlados a través de la adición de otros agentes para la generación de dureza y entrecruzamiento.

Se evidenció en la prueba piloto que existen algunas variaciones de las propiedades vs lo obtenido a nivel laboratorio, específicamente la reducción de la densidad debido a una expansión más libre y un ligero aumento de los tiempos de catálisis, seguramente debido a la exotermia de los mayores volúmenes de los reactantes.

CONCLUSIONES

Fue posible observar los cambios en las propiedades finales de una espuma flexible luego de la modificación de las concentraciones de las diversas materias primas y así mismo fue posible inferir el comportamiento del material ante variaciones propuestas en una formulación deseada.

Se utilizó el conocimiento adquirido en los ensayos preliminares para alcanzar una formulación objetivo que cumpliera con los parámetros requeridos para que la misma fuera utilizada en una prueba industrial. Se alcanzaron los valores de los parámetros y propiedades deseadas en pocas aproximaciones gracias al conocimiento previo adquirido con la experimentación.

Fue posible el desarrollo, puesta en marcha, homologación y codificación de la formulación objetivo del presente proyecto, ya que a través de la experimentación previa, del conocimiento adquirido, y de la manipulación de las propiedades, se obtuvo un producto final adecuado a las necesidades del cliente final, comprobado con un estudio técnico y que en este momento está homologado por la compañía productora y cuenta con órdenes de compra.

BIBLIOGRAFÍA

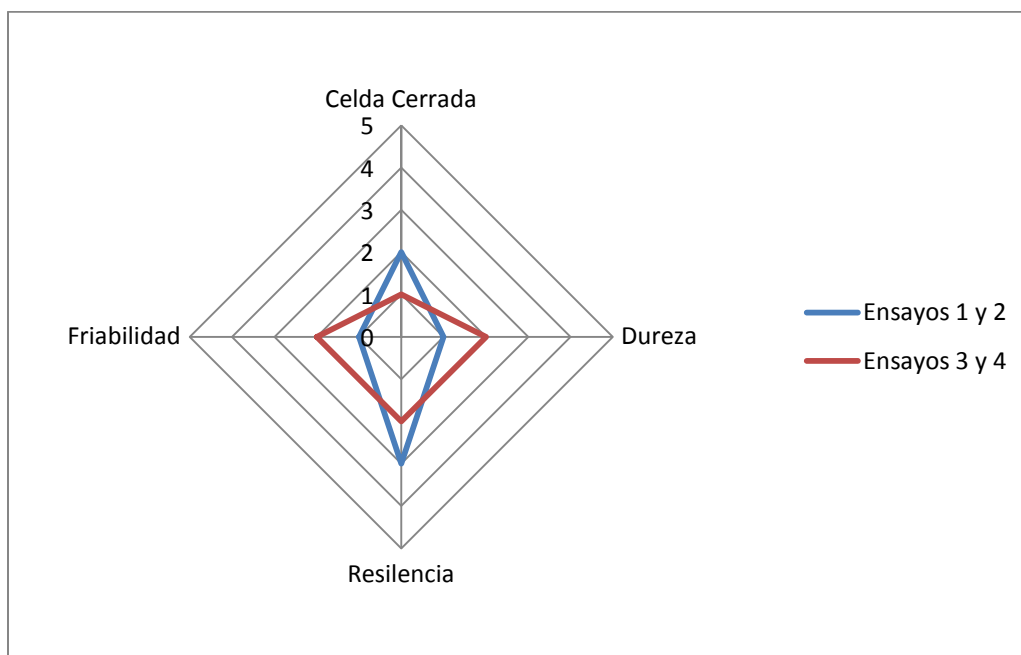
1. DOUNIS D.V., WILKES G.L., Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams. *Polymer*. Vol. 38 (1997) p. 2819-2828.
2. ZHANG X.D. ET AL., Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol 215 (1999) p. 270–279.
3. MODESTI M., LORENZETTI A., An Experimental Method for Evaluating Isocyanate Conversion and Trimer Formation in Polyisocyanate – Polyurethane Foams. *European Polymer Journal* Vol 37 (2001) p. 949 -954.
4. BIESMANS G. ET AL., The Use of Principal Component Analysis to Classify PDMS Surfactants Used to Make Rigid Polyurethane Foams Based on Their Dynamic Surface Tension Characteristics. *Journal of colloid and interface science* Vol 199 (1998) p. 140–150.
5. SARIER N., ONDER E., Thermal Characteristics of Polyurethane Foams Incorporated with Phase Change Materials. *Thermochimica Acta* Vol 454 (2007) p. 90–98.
6. KAUSHIVA B.D., WILKES G.L., Uniaxial Orientation Behavior and Consideration of the Geometric Anisotropy of Polyurea Hard Domain Structure in Flexible Polyurethane Foams. *Polymer* Vol 41 (2000) p. 6987–6991.
7. LEFEBVRE J. ET AL. Thermal Stability and Fire Properties of Conventional Flexible Polyurethane Foam Formulations. *Polymer Degradation and Stability* Vol 88 (2005) p. 28 - 34

8. ZHONG T. ET AL., Thermal Degradation Behavior of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Different Fire Retardant Concentrations and Blowing Agents. Polymer Vol 43 (2002) p. 6471–6479.
9. KAUSHIVA B.D., WILKES G.L., Alteration of Polyurea Hard Domain Morphology by Diethanol Amine (DEOA) in Molded Flexible Polyurethane Foams. Polymer Vol 41 (2000) p. 6981–6986.
10. KAUSHIVA B.D. ET AL., Surfactant Level Influences on Structure and Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams. Polymer Vol 41 (2000) p. 285–310.
11. ZHANG L. ET AL., Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. Polymer Vol 48 (2007) p. 6656-6667.
12. YONTZ D.J., HSU S.L., A Mass Spectrometry Analysis of Hard Segment Length Distribution in Polyurethanes. Macromolecules Vol 33 (2000) p. 8415-8420.
13. LI W., RYAN A.J., Effects on the Morphology Development in Flexible Polyurethane Foam. Macromolecules Vol 35 (2002) p. 6306-6312.
14. RIGHTOR E.G. ET AL., Identification and Quantification of Urea Precipitates in Flexible Polyurethane Foam Formulations by X-ray Spectromicroscopy. Macromolecules Vol 35 (2002) p. 5873-5882.
15. LAN P.N. ET AL., Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Based on Amphiphilic Polyether Diols. Biomaterials (1996) p 2273-2280.
16. BIESMANS L. ET AL., The Use of Principal Component Analysis to Classify PDMS Surfactants Used to Make Rigid Polyurethane Foams Based on Their Dynamic Surface Tension Characteristics. Journal of Colloid and Interface Science Vol 199 (1998) p 140-150.

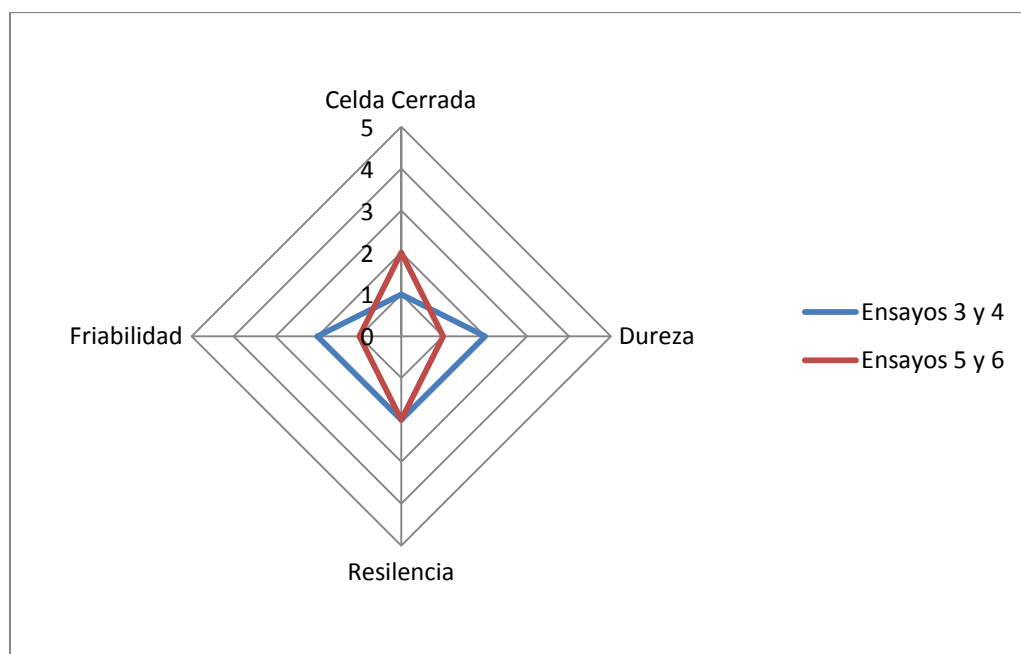
17. ELWELL M.J., RYAN A.J., An FT i.r. Study of Reaction Kinetics and Structure Development in Model Flexible Polyurethane Foam Systems. *Polymer* Vol 37 (1996) p. 1353-1361.
18. KRAMER R.H. ET AL., Heat Release and Structural Collapse of Flexible Polyurethane Foam. *Polymer Degradation and Stability* Vol 85 (2010) p. 1115-1122.
19. GONG L. ET AL., Compressive Response of Open-Cell Foams. Part I: Morphology and Elastic Properties. *International Journal of Solids and Structures* Vol 42 (2005) p. 1355-1379.
20. VAN DER SHUUR M. ET AL., Elastic Behavior of Flexible Polyether(Urethane-Urea) Foam Materials. *Polymer* Vol 45 (2004) p. 2721-2727.
21. HARRIS R.F. ET AL., Specialty Polyurethane Soft Segments. Synthesis and Characterization of Polyether Polyamine Oligomers Containing Backbone Urea Moieties. *Macromolecules* Vol 24 (1991) p 2973-2980.
22. ABISALEH T. ET AL. *The HUNTSMAN Polyurethanes Book*. 2002.

ANEXOS

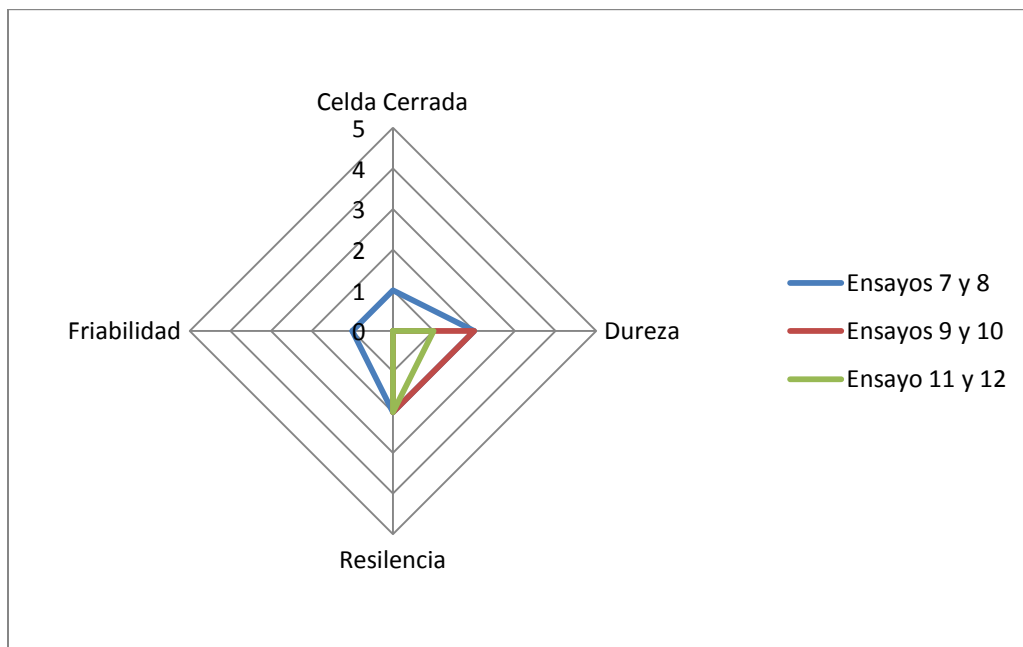
ANEXO 1. DIAGRAMAS DE SUPERFICIE DE LOS ENSAYOS



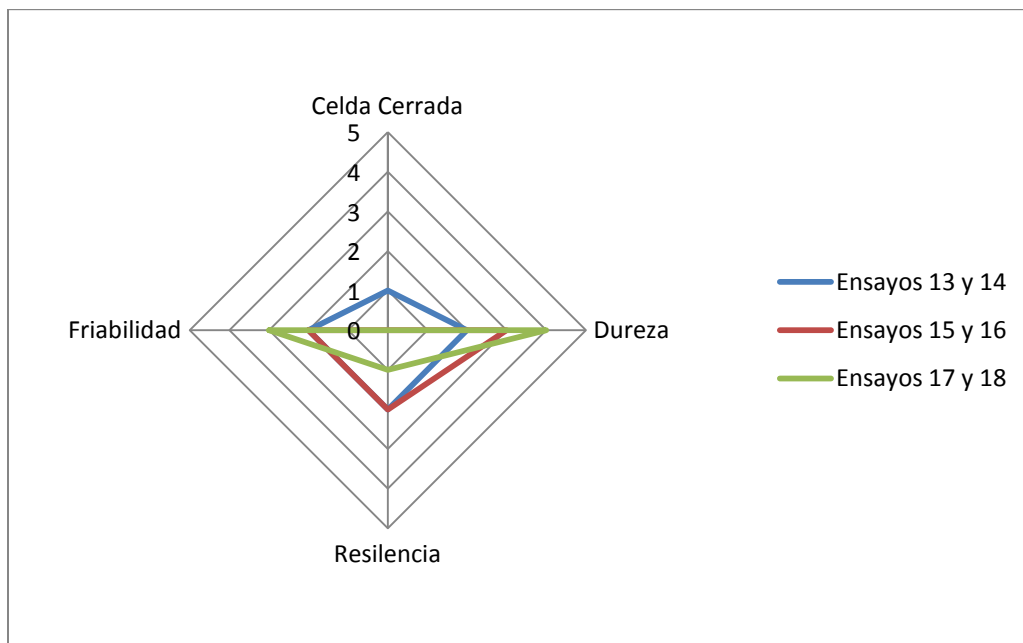
Gráfica No 1: Diagrama de Superficie de los ensayos con Isocianatos



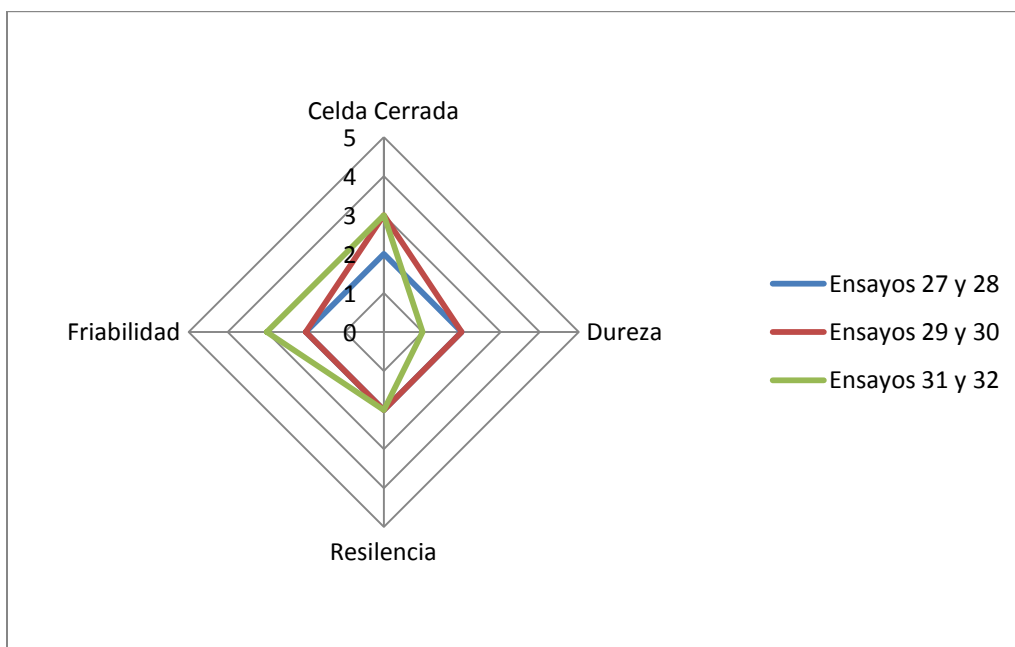
Gráfica No 2: Diagrama de Superficie de los ensayos con Polioles Primarios



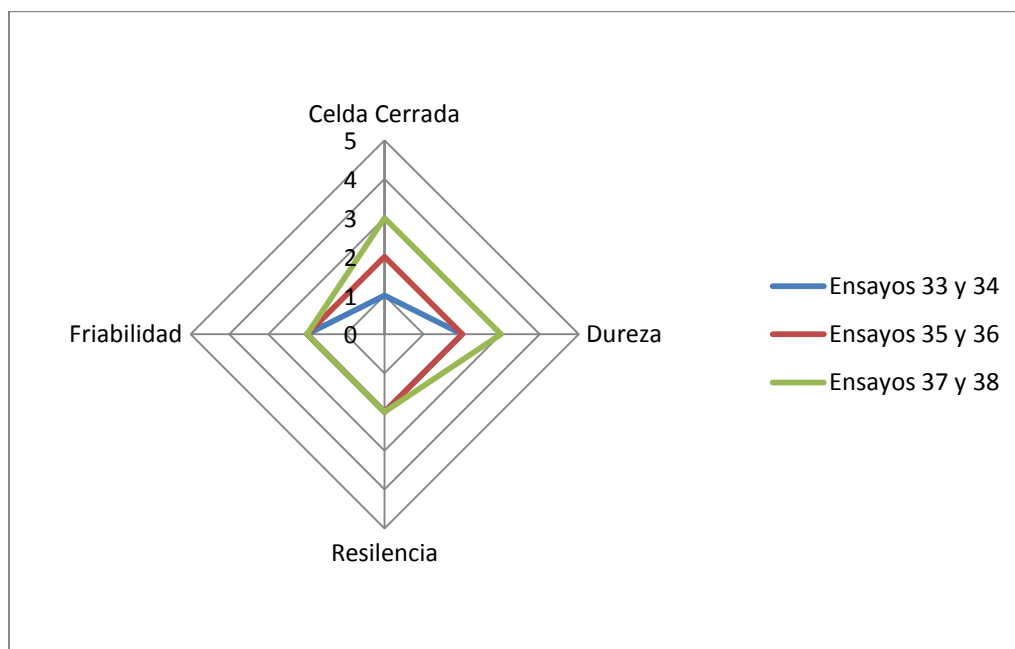
Gráfica No 3: Diagrama de Superficie de los ensayos con polioli P3



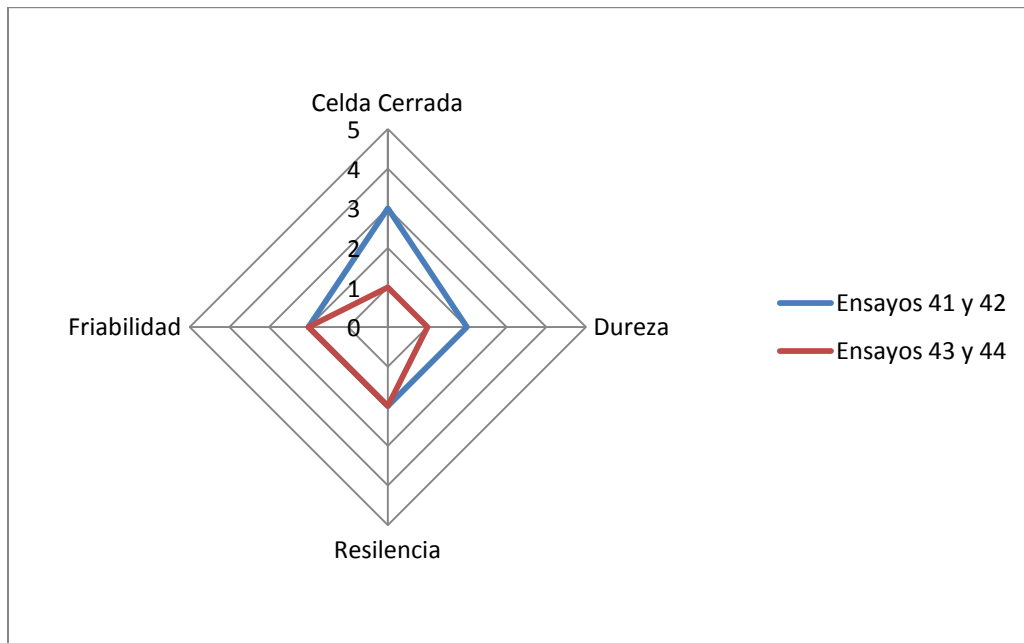
Gráfica No 4: Diagrama de Superficie de los ensayos con polioli P4



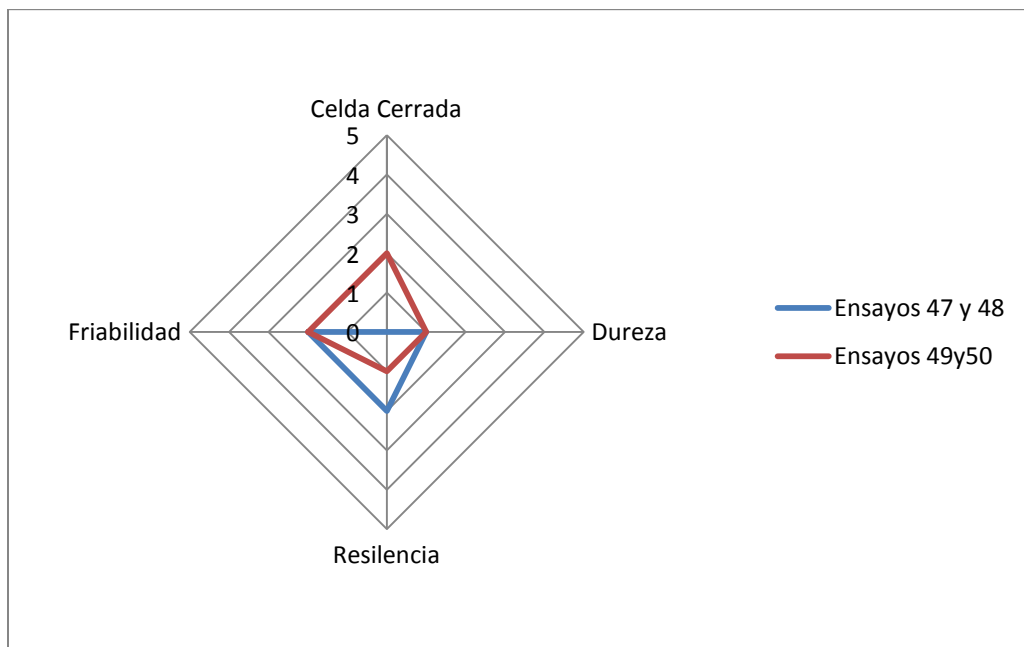
Gráfica No 5: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador DabcoB16



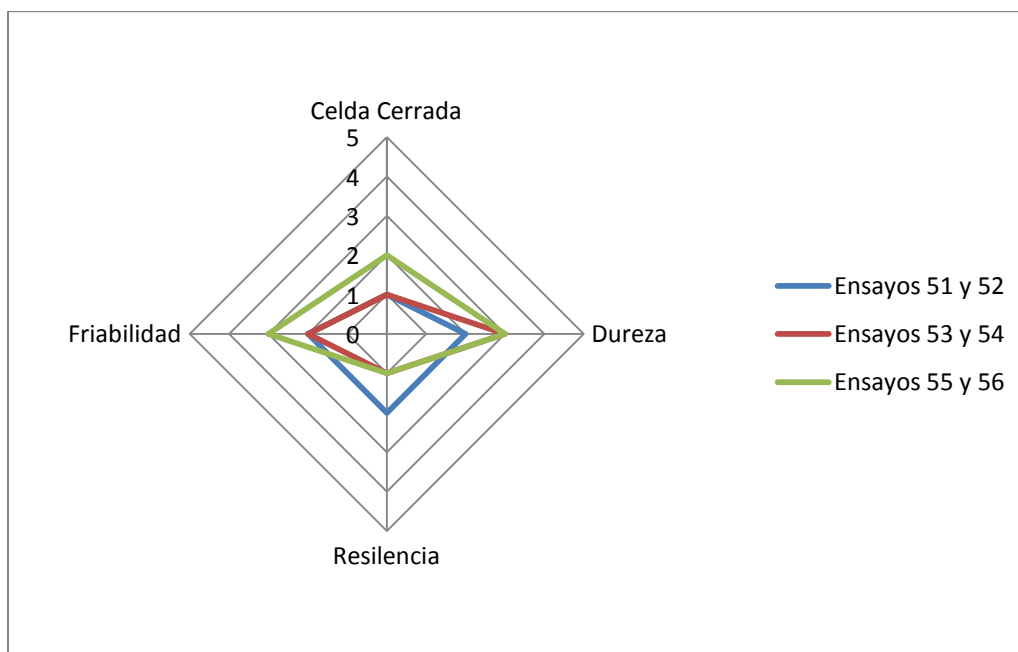
Gráfica No 6: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Jeffcat DMEA



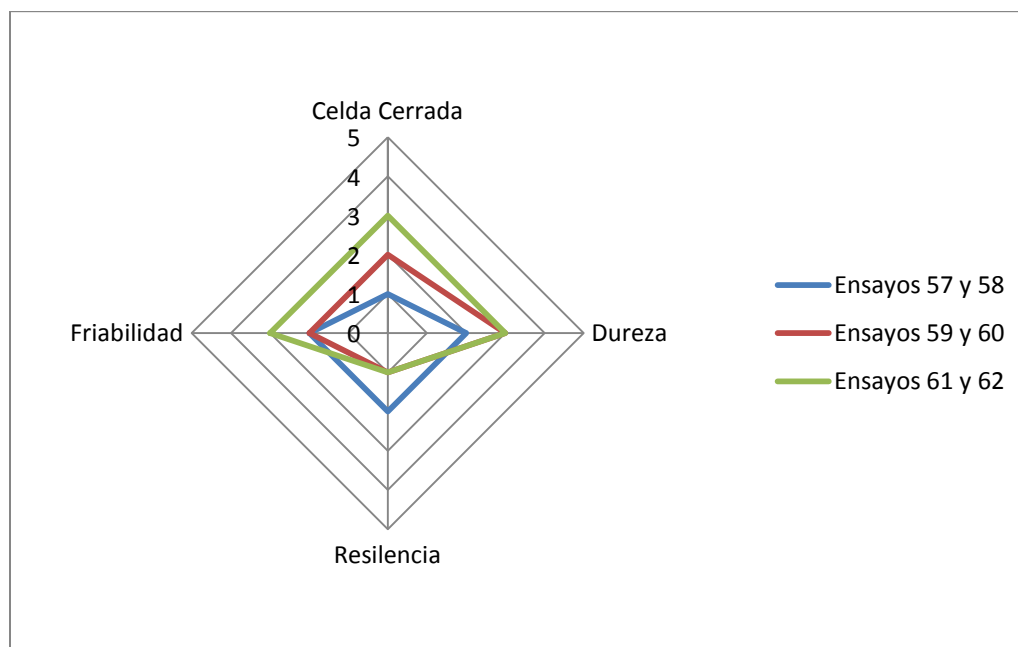
Gráfica No 7: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Dabco BL17



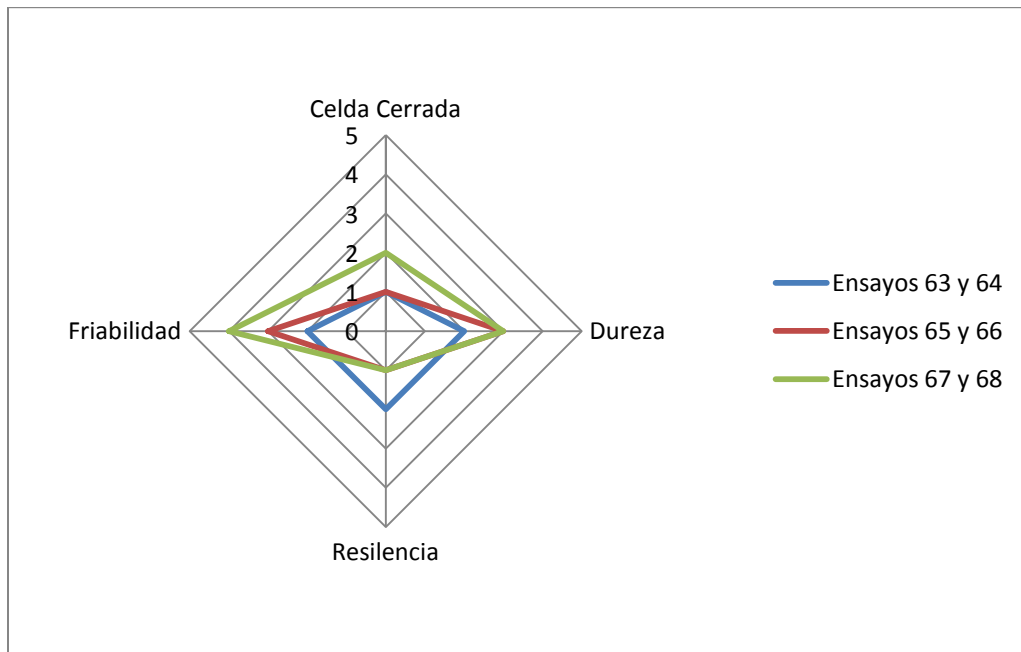
Gráfica No 8: Diagrama de Superficie de los ensayos con catalizador Dabco 8154



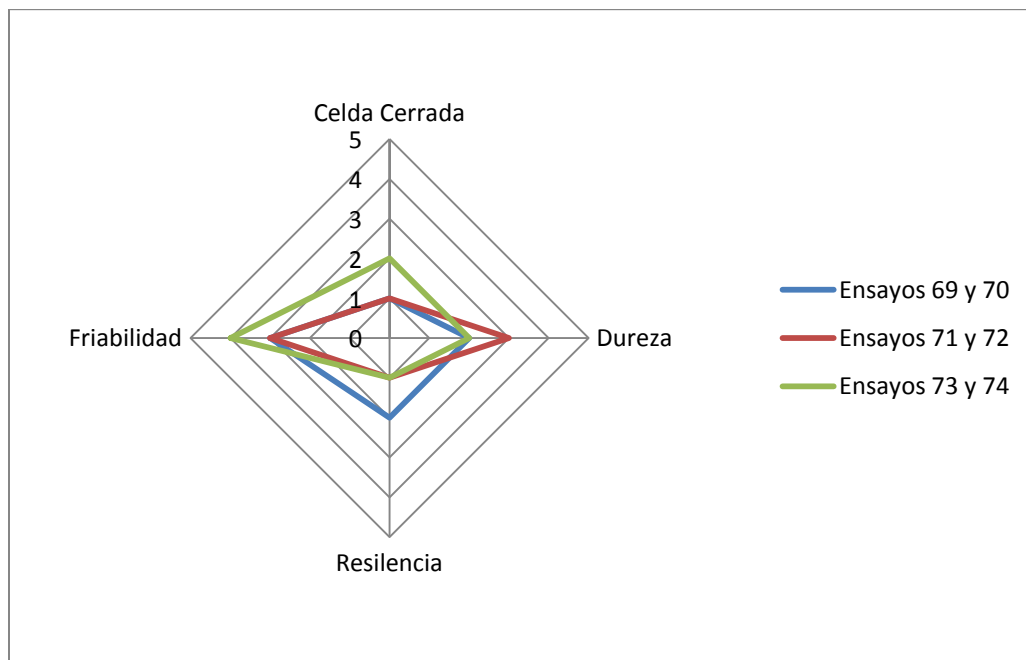
Gráfica No 9: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante DEOA



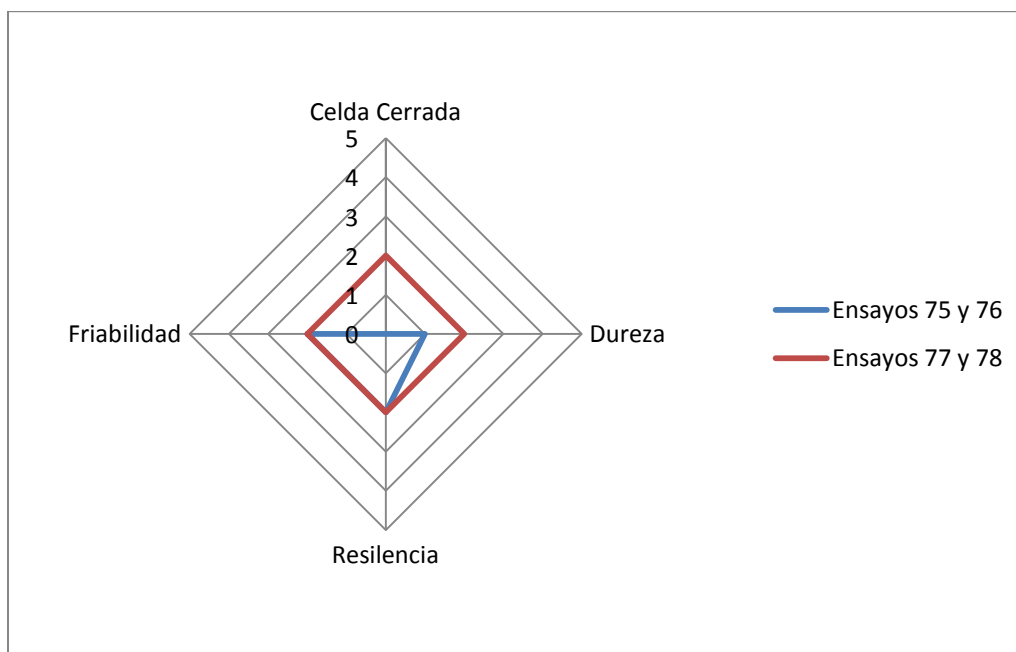
Gráfica No 10: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante TEOA



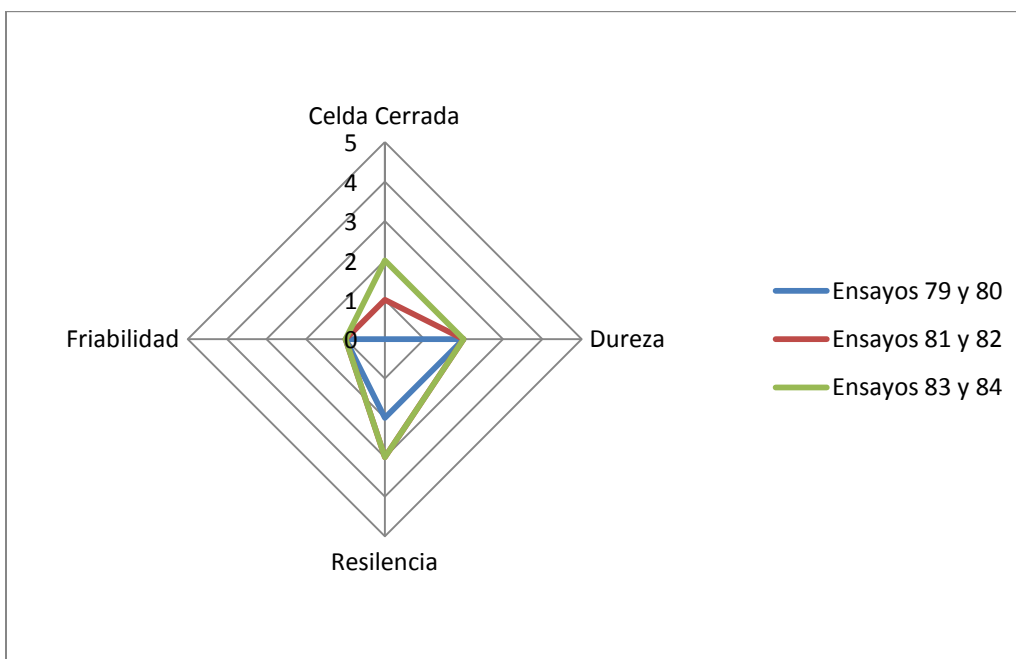
Gráfica No 11: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante Butanodiol



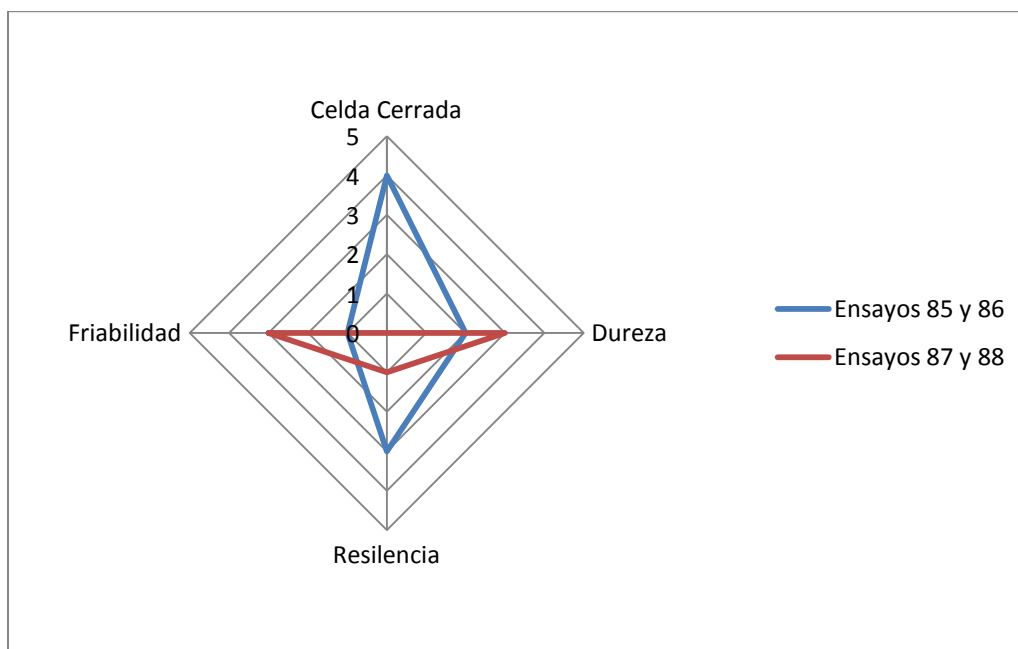
Gráfica No 12: Diagrama de Superficie de los ensayos con entrecruzante Glicerina



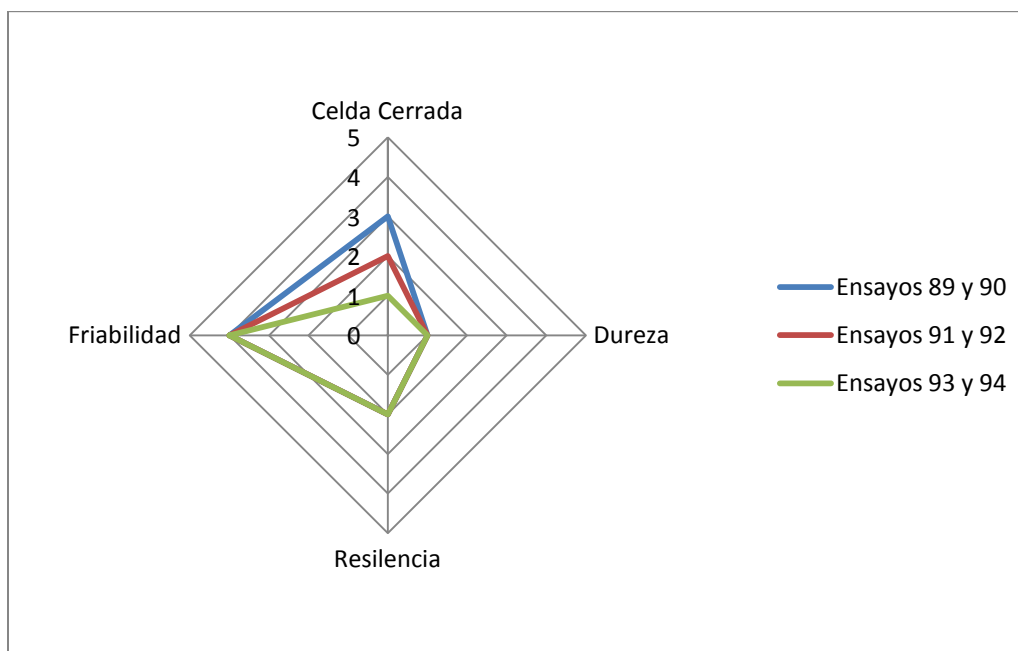
Gráfica No 13: Diagrama de Superficie de los ensayos con tensoactivo Niax L3002



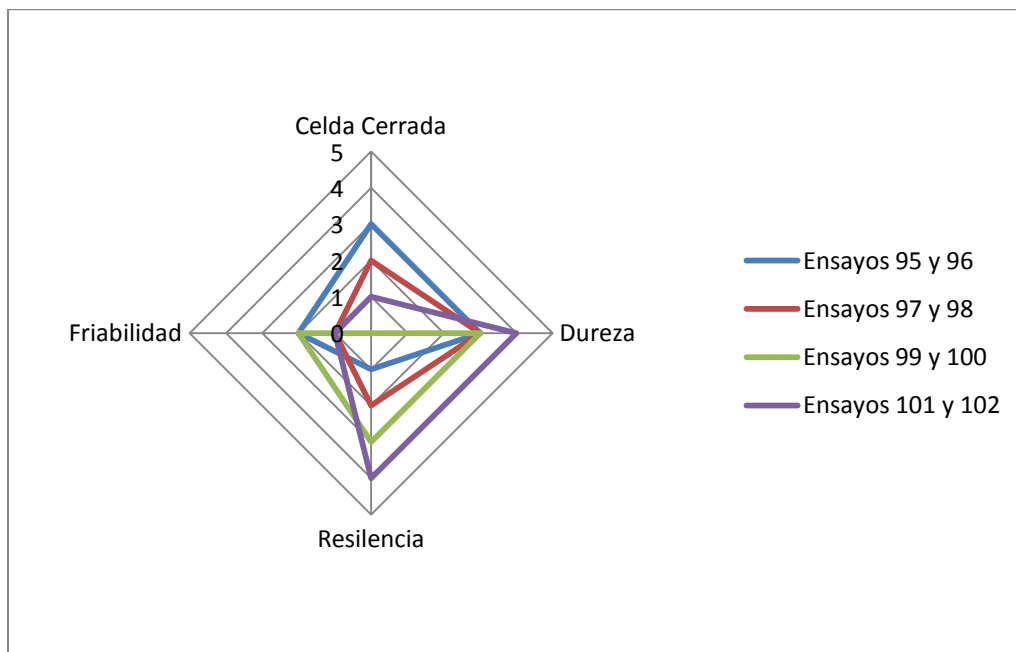
Gráfica No 14: Diagrama de Superficie de los ensayos con tensoactivo Tegostab B8715LF



Gráfica No 15: Diagrama de Superficie de los ensayos con agente soplante Agua



Gráfica No 16: Diagrama de Superficie de los ensayos con agente soplante HCFC 141B



Gráfica No 17: Diagrama de Superficie de los ensayos con las formulaciones de prueba